

Étude de l'interface lithium métal/polymère pour l'optimisation des batteries lithium métal tout solide

Présenté par
Alexandre Storelli Martineau

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.) en Chimie

28 novembre 2020

© Alexandre Storelli Martineau, 2020



Université de Montréal
Département de Chimie, Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé
**Étude de l'interface lithium métal/polymère pour l'optimisation
des batteries lithium métal tout solide**

Présenté par
Alexandre Storelli Martineau

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

William Skene
Président-rapporteur

Mickaël Dollé
Directeur de recherche

Antonella Badia
Membre du jury

Table des matières

Liste des figures.....	III
Liste de tableaux.....	VI
Résumé.....	VII
Abstract.....	IX
Symboles Et Abréviations.....	XI
Remerciements.....	XVI
Chapitre 1. Introduction	1
1.1. CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE	1
1.2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE BATTERIE	2
1.3. L'ÉVOLUTION DE LA BATTERIE.....	7
1.4. LES BATTERIES AU LITHIUM	13
1.4.1. L'anode de lithium métal.....	17
1.4.2. Enjeux liés à l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal	19
1.4.3. Solutions aux problèmes liés à l'utilisation du lithium métal	25
1.4.3.1. Électrolytes solides.....	26
1.4.3.2. Optimisation de la structure anodique	27
1.4.3.3. SEI artificielle et dépôts protecteurs.....	27
1.4.4. Caractérisation de l'électrode négative de lithium métal	29
1.5. BUT DU MÉMOIRE	31
Références Chapitre 1	33
Chapitre 2. Méthodes expérimentales	63
2.1. MODIFICATION D'INTERFACE DES FEUILLES DE LITHIUM	63
2.2. CARACTÉRISATION DES FEUILLES DE LITHIUM MÉTAL	65
2.2.1. PeakForce-TUNA.....	65
2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	68
2.2.3. Spectroscopie d'énergie dispersive de rayon X (EDX)	71
2.2.4. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)	72
2.2.5. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	73
2.3. CARACTÉRISATION ÉLECTROCHIMIQUE	74
2.3.1. PeakForce-TUNA.....	75

2.3.2. Cyclage Galvanostatique	76
2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)	79
Références Chapitre 2.....	84
Chapitre 3. Importance de la morphologie du lithium métal sur le cyclage des batteries lithium métal/polymère.....	87
Références Chapitre 3.....	109
Chapitre 4. Étude de l'impact de dépôts protecteurs sur feuilles de lithium.....	115
Références Chapitre 4.....	121
Chapitre 5. Conclusions.....	115

Liste des figures

Figure 1.1.	Représentation schématique de la composition d'une batterie.	2
Figure 1.2.	Représentation schématique d'une batterie à circuit ouvert illustrant la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte en lien avec le potentiel électrochimique de l'électrode négative (anode) et de l'électrode positive (cathode) (reproduit avec la permission de [11]).	3
Figure 1.3.	Chronologie des avancées technologiques les plus marquantes du domaine des batteries [15-17].....	7
Figure 1.4.	Représentation schématique de la première batterie li-ion commercialisée par sony en 1991 (reproduit avec la permission de [28]).	11
Figure 1.5.	Diagramme de ragone pour quelques technologies de batteries rechargeables (reproduit et adapté avec la permission de [31]).	13
Figure 1.6.	Représentation schématique de la croissance d'une dendrite de lithium lors de l'électrodéposition (plaquage) du lithium métal (reproduit avec la permission de [37]).	15
Figure 1.7.	Imagerie par microscopie électronique à balayage (meb) de croissance dendritique de lithium suite à un cycle complet de plaquage en électrolyte liquide organique, a) feuille de lithium avant cyclage, b) feuille de lithium après cyclage et c) grossissement des dendrites de lithium (a. Storelli martineau, photo personnelle, 18 mars 2019).....	21
Figure 1.8.	Dendrite de lithium sur un collecteur de courant de cuivre suivant une polarisation à une densité de courant de $0,50 \text{ ma/cm}^2$ (reproduit avec la permission de [54]).	22
Figure 1.9.	Imagerie meb de la formation de mousse de lithium à la surface d'une électrode négative de lithium métal à différente étape de cyclage, a) après un cycle de charge à $0,45 \text{ ma/cm}^2$ et b) après 14 cycles de charge à $0,45 \text{ ma/cm}^2$ (reproduit et adapté avec la permission de [59]).	23
Figure 2.1.	Représentation de a) schéma du montage d'un appareil peakforce-tuna et b) i. Courbe de la position en z du microlevier en fonction du temps, ii. Courbe de la force ressentie par le microlevier en fonction du temps et iii. Mesure du courant en fonction du temps (reproduit avec la permission de [11]).....	68
Figure 2.2.	Illustration de dendrite de lithium à la surface d'une électrode négative de lithium.	70
Figure 2.3.	Schématisation d'un appareil de meb (reproduit avec la permission de [15]).....	70
Figure 2.4.	Montage général d'une cellule en swagelock (reproduit avec la permission de [23]). ...	76

Figure 2.5.	Cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique lithium électrolyte spe lithium à une densité de courant appliqué de 0,650 ma/cm ²	78
Figure 2.6.	Représentation schématique du potentiel imposé et du courant mesuré (reproduit avec la permission de [27])......	81
Figure 2.7.	A) circuit équivalent d'un système lithium poe-litfsi lithium et b) courbe de nyquist classique pour un système lithium poe-litfsi lithium avec les fréquences de mesure (reproduit avec la permission de [28]).	82
Figure 3.1.	Xps spectra of the native hrf and lrf.	97
Figure 3.2.	3d topography afm images of li metal surface in an argon filled glovebox: a) hrf, and b) lrf. Image size for a) 20 µm × 20 µm, b) is 50 µm × 50 µm.	99
Figure 3.3.	Tuna current images of li metal surface in an argon filled glovebox of native lrf. Image size for bar lrf is 50 µm × 50 µm.....	100
Figure 3.4.	Sem image of a) hrf and b) lrf with a magnification 40x.....	101
Figure 3.5.	Electrochemical data for hrf and lrf at 80 °c, a) low current density (0.130 ma/cm ²) cycling, b) high current density (0.650 ma/cm ²) cycling and d) surface activation cycling (5 low current density half time cycles) followed by high current density cycling.....	103
Figure 3.6.	Sem images of <i>post-mortem</i> cross sections of symmetrical lmp cells : a) lrf cell cycled at 0.130 ma/cm ² b) lrf cell cycled at 0.650 ma/cm ² , c) lrf cell cycled at 0.130 ma/cm ² for 5 cycles and 0.650 ma/cm ² , d) hrf cell cycled at 0.130 ma/cm ² , e) hrf cell cycled at 0.650 ma/cm ² and f) hrf cell cycled at 0.130 ma/cm ² for 5 cycles and 0.650 ma/cm ²	106
Figure 4.1.	Image afm de la morphologie en 3d de feuilles de lithium en boîte à gant sous atmosphère d'argon : a) feuille native lrf, b) lrf avec dépôt d'or, c) lrf avec dépôt de lif et d) lrf avec dépôt d'aluminium. La superficie de chaque image est de 2 500 cm ² (50 µm x 50 µm).	116
Figure 4.2.	Image tuna de la morphologie en 3d de feuilles de lithium en boîte à gant sous atmosphère d'argon : a) feuille native lrf, b) lrf avec dépôt d'or, c) lrf avec dépôt de lif et d) lrf avec dépôt d'aluminium. La superficie de chaque image est de 2 500 cm ² (50 µm x 50 µm).	117
Figure 4.3.	Mesure d'eis à 80 °c illustrant le vieillissement de cellules symétriques composées de : a) lrf native et b) lrf-au.	118
Figure 4.4.	Données électrochimiques comparant le lrf et le lrf-au à 80 °c, a) eis du vieillissement des feuilles, b) cyclage galvanostatique à basse densité de courant (0,130 ma/cm ²) et c) cyclage galvanostatique	

avec pré-traitement électrochimique (5 cycles à basse densité de courant) suivi d'un cyclage à haute densité de courant..... 119

Figure 4.5. Images meb de sections transversales de cellules symétriques post-mortem composée de lrf-au avec électrolyte polymère : a) cellule cyclée à basse densité de courant ($0,130 \text{ ma/cm}^2$), b) cellule cyclée à haute densité de courant ($0,650 \text{ ma/cm}^2$) et c) cellule cyclée à basse densité de courant pour 5 cycles suivi d'un cyclage à haute densité de courant. 120

Liste de tableaux

Tableau 1.1.	Évolution des différentes découvertes dans le domaine des batteries au lithium (adapté avec la permission de [15]).	10
Table 3.1.	Bulk composition of lrf and hrf measured by icp-ms.	96
Table 3.2.	Arithmetic roughness average (r_a) and root mean square (r_q) of surface roughness for lrf and hrf.....	100

Résumé

Le gain en popularité de l'électricité dans le domaine énergétique, observable depuis plusieurs décennies, accentue l'urgence de développer des équipements de stockage efficaces et performants. Les batteries au lithium-ion (Li-ion), commercialisées depuis le début des années 1990, ont presque atteint les limites théoriques imposées par leurs composantes. La recherche s'oriente donc aujourd'hui vers les batteries tout-solide constituées d'une électrode négative de lithium métal. Ces batteries seraient en mesure d'atteindre des densités énergétiques supérieures à celles attribuables aux batteries lithium-ion utilisées et commercialisées à ce jour. Cependant, il subsiste toujours une impasse qui doit être solutionnée afin d'en assurer la viabilité : la formation de dendrites ou de mousse de lithium à la surface de l'électrode négative de lithium métal occasionne le court-circuit des batteries et en réduit l'espérance de vie.

Plusieurs pistes de solutions sont proposées afin de réduire ou d'éliminer les problèmes de croissance dendritique et de mousse de lithium. Toutefois, il y a un manque d'information dans la littérature en lien avec la corrélation entre l'état de surface des électrodes négatives (anodes) de lithium métal et les performances électrochimiques de ces dernières. Ce projet de recherche visera donc, entre autres, à étudier l'impact de l'état de surface de l'électrode négative de lithium sur ses performances électrochimiques, dont son temps de vie, sa polarisation et son impédance.

Une caractérisation a été effectuée sur les feuilles de lithium étudiées et sur l'interface lithium métal/électrolyte polymère. Suite à l'étude des feuilles sous leur forme native, des dépôts protecteurs d'or, d'aluminium et de fluorure de lithium ont été appliqués par déposition en phase vapeur (PVD) sur le lithium industriel de basse rugosité, afin d'évaluer si ces derniers amélioreraient la performance électrochimique des cellules. La caractérisation physique a été effectuée par microscopie de force atomique à effet tunnel (Peakforce-TUNA) et microscopie électronique à balayage (MEB). Ensuite, la

caractérisation chimique de chaque feuille de lithium utilisée a été caractérisée principalement par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) et par spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-MS), permettant respectivement de connaître la composition chimique surfacique et complète des feuilles de lithium. Finalement, l'impact de l'interface lithium métal/électrolyte polymère sur la viabilité des cellules complètes a été déterminé par des cyclages galvanostatiques. Ces batteries ont enfin été observées *post mortem* par MEB afin d'observer l'impact du cyclage sur l'état interne des cellules.

Il a été déterminé que la morphologie des feuilles de lithium et de l'interface lithium métal/électrolyte polymère ont un impact sans équivoque sur la durée de vie et sur la polarisation des cellules étudiées. Une méthode de préparation de surface électrochimique a donc été conçue, en cyclant les électrodes de lithium à basse densité de courant ($0,130 \text{ mA.cm}^{-2}$), améliorant ainsi la durée de vie des cellules symétriques exploitant des électrodes de lithium métal.

Mots-clés : Lithium, métal, interface, électrolyte polymère solide, batterie tout solide, dépôt protecteur.

Abstract

The increased use of electricity witnessed during the past few decades emphasizes the urgency of developing efficient and performing energy storing devices. Present on the market since the beginning of the 1990s, Lithium-ion (Li-ion) batteries have reached the theoretical limit inherent to their components. Research efforts currently aim at developing all-solid batteries composed of a negative lithium electrode. This type of electrode uses only lithium in its pure metallic state and it has the capacity to attain higher energy densities than those attributable to the lithium-ion batteries. Despite the potential of this promising technology, there is an obstacle that must be overcome in order to ensure its viability: the formation of dendrites and mossy lithium on the surface of the lithium metal negative electrode causes the batteries to short-circuit and reduces their life expectancy.

Several solutions have been proposed in the literature in order to either eliminate or mitigate the issues of dendritic growth and mossy lithium. However, published studies do not specifically address the correlation between the state of the surface of the lithium metal and its electrochemical performance when used as the negative electrode (anode). This research project therefore focused on evaluating the impact of the state of the surface the lithium metal negative electrode on its electrochemical performance, such as its lifetime, polarization, and impedance.

The lithium sheets and the lithium metal/polymer electrolyte interface were characterized in order to better understand the problematic processes related to the use of the lithium metal in batteries. In addition to studying the sheets in their native form, a protective gold deposit was applied by physical vapor deposition (PVD) on the lithium sheets to determine whether the deposit improved the electrochemical performance of the cells. The physical characterization was performed by using tunnelling atomic force microscopy (Peakforce-TUNA) and scanning electron microscopy (SEM). Each lithium

sheet used was then characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). These chemical characterizations allowed to determine the surface and bulk chemical compositions of the lithium sheets. Finally, in order to understand the impact of the lithium metal/polymer electrolyte interface on the viability of complete cells, galvanostatic cycling, similar to true operating conditions of a battery, was performed. Cross-sections of these batteries were assessed post-mortem by SEM in order to analyze the impact of the cycling density on the internal state of the cells.

It has been determined that the morphology of the lithium foils and the lithium metal/polymer electrolyte interface impacted the lifespan and the polarization of the studied cells. An electrochemical surface preparation method was therefore designed by cycling the lithium electrodes at a low current density (0.130 mA.cm^{-2}), thus improving the life of the symmetrical cells composed of lithium metal electrodes.

Keywords: Lithium, metal, interface, solid polymer electrolyte, solid state battery, protective deposit.

Symboles et abréviations

°C	Degré Celsius
ΔG^0	Variation d'énergie libre de Gibbs en conditions standards
Δt	Intervalle de temps
3D	Tridimensionnel
A	Ampère
Å	Angstrom
AC	Courant alternatif
AFM	Microscopie à force atomique
Ax	Volume dans lequel on retrouve une circulation d'électrons
cm	Centimètre
CPE	Élément à phase constante / Constant phase element
DMT	Derjaguin-Muller-Toporov
E	Potentiel
e^-	Électron
E^0_{rxn}	Potentiel standard de la réaction
EBSD	Diffraction d'électrons rétrodiffusés
EC	Efficacité coulombique
E_g	Énergie liée à la fenêtre de stabilité de l'électrolyte
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique
E_o	Amplitude du signal
$E_{oxydation}$	Potentiel d'oxydation
$E_{réduction}$	Potentiel de réduction
ESH	Électrode standard d'hydrogène
E_t	Potentiel au temps t
ET	Everhart-Thornley
F	Constante de Faraday
FEG	Pistolet à émission électronique de champ froid

g	Gramme
G'	Module de cisaillement
GPa	Gigapascal
h	Heure / hour
HOMO	Orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée / Highest occupied molecular orbital
HRF	Feuille de lithium de haute rugosité
I	Courant électrique / current
ICP-MS	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif
I_t	Courant au temps t
J	Densité de courant
K	Kelvin
keV	Kiloélectronvolt
kg	Kilogramme
kHz	Kilohertz
kPa	Kilopascal
kV	Kilovolt
L	Litre
LCO	LiCoO_2
LFP	LiFePO_4
LFP	Phosphate de fer lithié
Li-ion	Lithium-ion
Li^+	Ion lithium
LIB	Batterie lithium-ion
LiTFSI	Bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium
LMB	Batterie lithium métal
LRF	Feuille de lithium de basse rugosité
LRF-Al	Feuille de lithium de basse rugosité avec dépôt protecteur d'aluminium
LRF-Au	Feuille de lithium de basse rugosité avec dépôt protecteur d'or

LUMO	Orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée / Lowest unoccupied molecular orbital
m/z	Ratio masse sur charge
MEB	Microscopie électronique à balayage
MHz	Mégahertz
mHz	Millihertz
MO	Microscopie optique
ms	Milliseconde
mV	Millivolt
n	Nombre d'électrons échangé au cours de la réaction
nm	Nanomètre
nN	Nanonewton
PF-TUNA	Microscopie à force atomique à effet tunnel-PeakForce / PeakForce-Tunneling atomic force microscopy
POE	Oxyde de poly(éthylène)
PSD	Détecteur sensible à la position
PVD	Déposition physique en phase vapeur
q	Charge d'un électron
R	Résistance
s	Seconde
SEI	Interphase solide à l'électrolyte / couche de passivation / <i>solid electrolyte interphase</i>
SPE	Électrolyte polymère solide / <i>solid polymer electrolyte</i>
SSB	Batterie tout solide / <i>solid-state battery</i>
t	Temps
TPM	Tours par minute
U	Potentiel
V	Volt
W	Watt

XPS	Spectroscopie photoélectronique de rayons X
Z	Impédance
μ_a	Potentiel chimique de l'électrode négative
μ_c	Potentiel chimique de l'électrode positive
μm	Micromètre
Φ	Décalage par rapport à la courbe de potentiel
ω	Fréquence radiale
Z_{Re}	Composante réelle de l'impédance
Z_{Im}	Composante imaginaire de l'impédance

*«My mama told me when I was young “We are all born
superstars”»*

-Lady Gaga

Remerciements

Après plusieurs mois de travail, de révision et de chaînes de courriels interminables vous avez sous vos yeux la version finale de mon mémoire de maîtrise. Je crois important de s'arrêter quelques instants afin de souligner l'importance capitale de l'aide et de la présence de certains individus sur mon chemin au cours de cette maîtrise.

Mes premiers remerciements vont à Laurence Groleau, sans qui je n'aurais probablement pas été en mesure de passer à travers la rédaction et révision de ce mémoire. De simples mots ne suffisent pas pour te dire à quel point ton aide a été un support émotionnel et psychologique m'ayant donné la force nécessaire pour réussir à compléter ce mémoire.

Merci à mon directeur de recherche Mickaël Dollé sans qui je n'aurais pas eu la chance d'obtenir une maîtrise dans le groupe de recherche LCES. Il serait possible de souligner toutes les heures m'ayant généreusement été accordées afin de parler et de réfléchir sur le projet, mais je souhaite principalement te remercier pour ta compréhension et ta flexibilité sur ma vision de la recherche. Grâce à toi, je termine deux années de travail ardu avec une maîtrise et un futur professionnel prometteur. Je ne saurai jamais comment suffisamment te remercier pour ta compréhension.

Lorsqu'on est seulement deux pour la majorité d'un projet de recherche on se croise les doigts pour que son unique collègue soit agréable. Steeve sans toi ce projet n'aurait pas pu être possible. Merci de m'avoir enduré, de m'avoir guidé et de m'avoir supporté à travers toutes les étapes de ce projet.

Finalement, un ÉNORME merci à tous mes proches, mon conjoint Yannick qui endure mes sautes d'humeur depuis tout ce temps, ma meilleure amie Jade, ma mère Diane me supportant peu importe la situation et mes grands-parents sans qui ces études auraient représenté un fardeau financier. J'oublie bien entendu plusieurs personnes, mais sachez que je ne serais jamais arrivé jusqu'ici seul. Vous, mes proches, me permettez d'avancer et me motivez à devenir meilleur.

Chapitre 1. Introduction

1.1. Contexte énergétique

Le monde contemporain est en proie à des bouleversements environnementaux dont la responsabilité est en grande partie imputée aux énergies fossiles, utilisées depuis le XVIII^e siècle. Par ailleurs, l'effet démontré de l'utilisation de ces énergies sur l'aggravation et la vitesse du réchauffement climatique à l'échelle globale[1-3] a désormais des impacts directs sur nos vies que nous ne pouvons ignorer. Ces impacts alimentent à leur tour un vif intérêt de la communauté scientifique à trouver des solutions alternatives à l'utilisation de ce type d'énergies. Tel que mentionné par Chu et coll., : «[l]e monde a présentement besoin d'une deuxième révolution industrielle dans laquelle les nouvelles sources d'énergie seront abordables, accessibles et renouvelables»[4]. Au nombre des alternatives envisagées, plusieurs types d'énergies renouvelables sont désormais exploitées, incluant notamment l'énergie solaire, éolienne, hydroélectrique, géothermique et marine[5, 6]. Les technologies utilisées pour la production d'énergies « propres » et leur stockage ont atteint une certaine maturité après des décennies de recherches. Cela dit, la recherche en vue de développer des procédés de production et de conservation d'énergie, toujours plus performants, est toujours d'actualité. Le stockage de ce type d'énergie est effectivement nécessaire en raison du fait qu'elles sont intermittentes, signifiant qu'elles ne sont habituellement pas destinées à être consommées au moment de leur production. Afin de profiter pleinement de ces différents types d'énergies et d'en faire une alternative crédible face aux énergies fossiles, il n'est donc pas suffisant d'uniquement produire l'énergie électrique, il est également impératif de développer une technologie permettant de la stocker et de la restituer efficacement[7]. Cette technologie prend la forme de batteries. Ces dernières permettent effectivement de stocker l'énergie électrique sous forme chimique et ensuite de reconvertir l'énergie emmagasinée en énergie électrique afin d'être utilisée lorsque nécessaire. Les possibilités offertes par les batteries leur permettent ainsi de rivaliser avec la commodité et la facilité d'utilisation des énergies fossiles, car l'utilisation de l'électricité

produite peut être différée et n'est pas limitée au moment de la production de cette dernière. Dans ce contexte, on comprend mieux l'importance de développer des batteries toujours plus performantes, sécuritaires et avec une importante durée de vie.

1.2. Principe de fonctionnement d'une batterie

Appréhender les enjeux et défis liés à l'élaboration d'une technologie permettant de stocker de l'énergie électrique nécessite d'abord de comprendre les principes fondamentaux permettant le fonctionnement d'une batterie. Les éléments fondamentaux de la composition d'une batterie et la nomenclature des grandes catégories de batteries permettront, dans un premier temps, d'établir la base de ces principes.

La composition générale d'une batterie est divisée en quatre composantes principales : une électrode positive (cathode), une électrode négative (anode), un circuit électrique externe reliant les deux électrodes et un électrolyte séparant physiquement les électrodes positive et négative, tel qu'illustré à la **figure 1.1**.

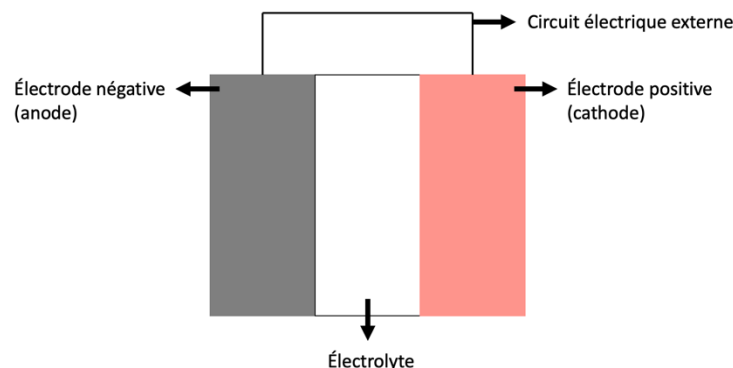


Figure 1.1. Représentation schématique de la composition d'une batterie.

Le fonctionnement d'une batterie repose sur certains principes énergétiques. Une batterie convertit de l'énergie chimique en énergie électrique. L'électrode positive possède un potentiel chimique (μ_c) de basse énergie comparativement à l'électrode

négative qui possède un potentiel chimique (μ_a) d'énergie plus élevé. Le concept de potentiel chimique pourrait être simplifié en le résumant à la capacité d'accepter ou de céder des électrons. Plus précisément, un potentiel chimique bas indique qu'un composé acceptera facilement des électrons et un potentiel chimique élevé indique qu'un composé cèdera ses électrons facilement. Les valeurs de potentiels chimiques des électrodes à leur état initial indique que lors de la décharge, l'électrode négative perdra ses électrons (réaction d'oxydation) et l'électrode positive gagnera des électrons (réactions de réduction)[8, 9]. C'est une combinaison de ces réactions qui est à la base du fonctionnement d'une batterie, et cette combinaison est habituellement contractée et appelée réaction d'« oxydoréduction ». La différence énergétique entre μ_c et μ_a dicte le potentiel (E) fourni par la batterie. Ce dernier évolue lors du processus de décharge ou de charge de la batterie, car chaque électrode a une capacité maximale d'électrons à accepter ou céder, définie par μ_c et μ_a [10]. La **figure 1.2** illustre la différence des potentiels chimiques de l'anode et de la cathode.

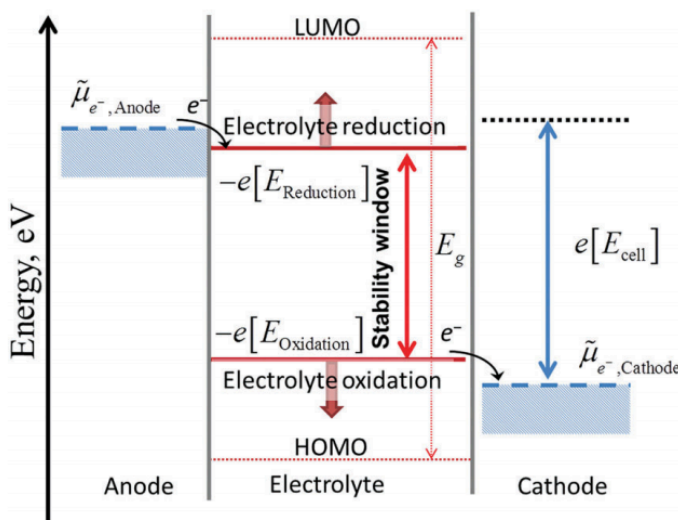


Figure 1.2. Représentation schématique d'une batterie à circuit ouvert illustrant la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte en lien avec le potentiel électrochimique de l'électrode négative (anode) et de l'électrode positive (cathode) (reproduit avec la permission de[11]).

Lors de la décharge, la différence entre μ_c et μ_a diminue (μ_c augmentant avec l'apport d'électrons alors que μ_a diminue simultanément), ce qui a pour effet d'abaisser la valeur du potentiel fourni par la batterie. La décharge de la batterie cesse lorsque la différence entre μ_c et μ_a est nulle, indiquant que les électrodes ne sont plus en mesure d'accepter ou de céder des électrons. Il est cependant important de mentionner que les appareils électroniques cessent de fonctionner avant la décharge complète de la batterie afin d'éviter des réactions chimiques irréversibles.

Lors des réactions d'oxydoréduction de la batterie, les électrodes sont séparées physiquement par un électrolyte qui possède deux fonctionnalités. Ce dernier agit à titre d'isolant électronique et de conducteur ionique. En tant qu'isolant électronique, l'électrolyte force les électrons à circuler d'une électrode à l'autre par un circuit électrique externe. C'est ce flux d'électrons qui crée le courant électrique (I). De plus, l'isolation électronique empêche le contact des deux électrodes qui aurait pour effet de court-circuiter la batterie[12]. Il est important de mentionner que la technique d'isolation électronique n'est pas identique pour chaque type d'électrolyte. Les électrolytes solides agissent directement comme isolant électronique, mais les électrolytes liquides nécessitent un séparateur, typiquement composé d'une feuille de polymère poreuse, qui empêche le contact des deux électrodes[13, 14]. Tel que mentionné précédemment, l'électrolyte agit aussi à titre de conducteur ionique servant à neutraliser l'accumulation de charge aux électrodes, respectant ainsi le principe de neutralité des charges. Ainsi, dans une batterie au lithium, pour chaque électron qui circule d'une électrode à l'autre via le circuit externe, un ion de lithium (Li^+) circule dans le même sens d'une électrode à l'autre via l'électrolyte.

Afin de comprendre pourquoi la décharge d'une batterie s'effectue spontanément, il est nécessaire d'utiliser le concept d'énergie libre de Gibbs en conditions standards (ΔG^0). Lorsque négative, cette valeur indique que le potentiel de la réaction (E°_{rxn}) est positif et que la batterie est en mesure de fournir un courant électrique. ΔG^0 dans les conditions

standards (température de 298,15 K et pression de 101,325 kPa) est valable pour les ions en solutions, où n est le nombre d'électrons échangés durant la réaction, F la constante de Faraday et E°_{rxn} le potentiel standard de la réaction, tel que démontré à l'équation 1.1[8]. Ce concept permet de calculer ΔG^0 pour tout système en connaissant la valeur de E°_{rxn} , à l'aide de la différence entre les potentiels chimiques des électrodes positive et négative

$$\Delta G^0 = -nFE^{\circ}_{rxn} \quad (1.1)$$

La batterie fournit ainsi un courant électrique (I) spontanément, lors du processus de décharge, lorsque la valeur de ΔG^0 est négative ($\Delta G^0 < 0$). Une fois la batterie complètement déchargée, la valeur de ΔG^0 devient nulle ($\Delta G^0 = 0$) et la batterie doit être rechargée afin d'être en mesure de fournir un courant électrique spontanément à nouveau[8]. I est défini par l'équation 1.2, où n est le nombre d'électrons, q la charge d'un électron en Coulomb, Ax le volume dans lequel on retrouve la circulation d'électrons et Δt l'intervalle de temps nécessaire au déplacement de la quantité d'électrons.

$$I = \frac{nqAx}{\Delta t} \quad (1.2)$$

Tel que mentionné précédemment, l'électrolyte agit à titre d'isolant électronique et de conducteur ionique. Cependant, ce dernier doit être inerte électrochimiquement vis-à-vis des électrodes. Qui plus est, le potentiel d'opération de la batterie doit demeurer dans la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, délimitée par son potentiel d'oxydation ($E_{oxydation}$) et son potentiel de réduction ($E_{réduction}$)[11]. Plus précisément, la fenêtre de stabilité électrochimique d'un électrolyte indique à quel potentiel la batterie peut fonctionner sans oxyder ou réduire l'électrolyte. Ainsi, les valeurs de potentiel chimique des électrodes positive et négative doivent respectivement se trouver dans l'intervalle de stabilité de l'électrolyte. Ces valeurs doivent être respectées afin de minimiser les réactions secondaires parasites, telles que la formation d'une interphase électrolyte solide (SEI) et l'oxydoréduction de l'électrolyte ayant pour effet de le consommer et de le dégrader. Il est important de minimiser le nombre de ces réactions

parasites afin d'éviter le vieillissement prématuré de la batterie causé par la consommation de l'électrolyte et des composantes des électrodes. Ceci rendrait ces dernières indisponibles au fonctionnement de la batterie. Le diagramme énergétique d'une batterie à circuit ouvert (**figure 1.1**) illustre les concepts théoriques mentionnés précédemment.

Il existe différents types de batteries et ces derniers peuvent être séparés en deux catégories principales : les systèmes primaires et les systèmes secondaires.

Les systèmes primaires sont composés des batteries à usage unique. Ces dernières fournissent une quantité d'énergie déterminée et lorsque celle-ci est épuisée, la batterie doit être remplacée. Afin que la batterie soit considérée comme fonctionnelle et puisse fournir un courant électrique, la réaction d'oxydoréduction précédemment décrite doit se produire au sein de chacune des électrodes. Dans les batteries composant les systèmes primaires, la réaction d'oxydoréduction est irréversible[8].

Les systèmes secondaires sont quant à eux constitués des batteries rechargeables. Ces batteries, également appelées « accumulateurs », peuvent être rechargées après utilisation par l'application d'un courant électrique externe. Contrairement aux systèmes primaires, les réactions d'oxydation et de réduction sont réversibles, permettant ainsi de restaurer le nombre d'électrons des composantes de la batterie à leur état initial avec l'imposition d'un courant électrique externe, ce qui correspond à la recharge de la batterie. Ce courant, définissant le sens de circulation des électrons, cause un flux électronique inverse à celui de la décharge de la batterie permettant de convertir l'énergie électrique externe en énergie chimique (potentiel chimique). Une fois rechargée à son état initial, où les potentiels chimiques des électrodes sont restaurés, la batterie peut à nouveau convertir son énergie chimique en énergie électrochimique et fournir à nouveau une quantité d'énergie définie par la capacité de la batterie, correspondant à la

quantité d'énergie maximale pouvant être extraite de la batterie. Le présent projet porte d'ailleurs uniquement sur ce deuxième type de système.

Enfin, bien que les principes fondamentaux du fonctionnement d'une batterie puissent être résumés brièvement, la batterie telle que nous la connaissons aujourd'hui est le fruit d'une longue évolution et d'efforts continus de recherche qui témoignent bien, à leur tour, de la complexité des enjeux liés à son développement.

1.3. L'évolution de la batterie

L'utilisation quotidienne des batteries est si commune qu'il est difficile de se douter que des siècles de recherches et d'innovations scientifiques ont mené à l'élaboration des batteries modernes. La **figure 1.3** présente à cet effet un bref aperçu des découvertes scientifiques ayant marqué le monde des batteries, présenté sous la forme d'une ligne chronologique.

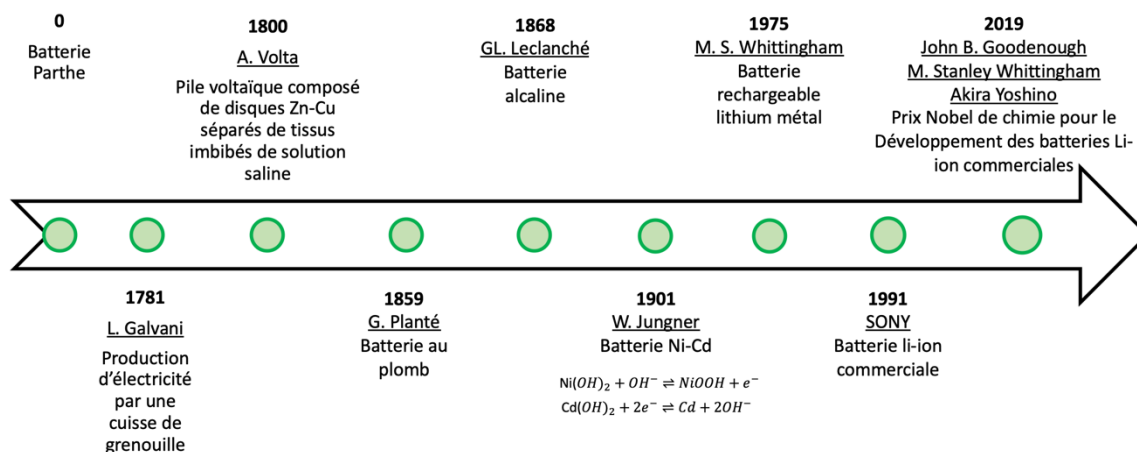


Figure 1.3. Chronologie des avancées technologiques les plus marquantes du domaine des batteries [15-17].

Selon des découvertes archéologiques datant de 1936 à Bagdad, l'utilisation de batteries pourrait remonter environ à aussi loin que l'an 0 de notre ère avec la batterie Parthe[18]. Cette dernière était composée d'une cruche en terre cuite avec un cylindre de cuivre, une

tige de fer, le tout rempli d'une solution de vinaigre agissant à titre d'électrolyte. Bien que l'idée que ce dispositif ait constitué la première batterie ne fasse pas consensus au sein de la communauté scientifique, il a été démontré que ce système était en mesure de produire de 1,1 à 2,0 V. De plus, plusieurs découvertes archéologiques supportent l'idée que les Parthes utilisaient ce système afin de plaquer des objets de métaux précieux[18].

L'un des premiers événements marquant officiellement l'histoire de la batterie moderne remonte toutefois à l'année 1781, lorsque Luigi Galvani émit l'hypothèse que les animaux étaient en mesure de produire de l'électricité. C'est en touchant une cuisse de grenouille à l'aide de deux fils métalliques de composition distincte, et en constatant que cette dernière réagissait en tressautant, que Galvani posa son hypothèse[15].

C'est environ deux décennies plus tard, en 1800, qu'Alessandro Volta a construit la première batterie désignée « cellule voltaïque »[19]. Cette cellule était composée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre séparés par un tissu imbibé d'une solution saline. Cette découverte fut marquante pour la communauté scientifique, car Volta fut en mesure de produire un courant électrique continu, ce qui n'avait alors toujours pas été accompli. Alors que l'hypothèse de Galvani fut subséquentement associée au principe de bioénergie, celle de Volta fut quant à elle associée au principe d'accumulateur d'énergie[15].

En rétrospective, la cellule voltaïque d'Alessandro Volta a donné le coup d'envoi à l'évolution de la batterie telle qu'on la connaît, et a pavé à voie à de nombreuses découvertes scientifiques toujours utilisées à ce jour.

Ainsi, en 1866, plus de six décennies suivant la découverte de Volta, l'ingénieur français Georges-Lionel Leclanché publia ses résultats sur une batterie composée d'une électrode négative de zinc (anode), d'une électrode positive d'oxyde de manganèse de carbone (cathode) le tout plongé dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium

(électrolyte)[20]. Les travaux de Leclanché sont d'une telle importance, que la technologie de certaines batteries jetables modernes se base toujours sur ceux-ci. Ces batteries sont désormais mieux connues sous le nom de « batteries alcalines » [20].

Quelques années auparavant, un autre chapitre marquant de l'histoire des batteries s'écrivait suite à la découverte de la batterie rechargeable en 1859 par Gaston Planté[21]. La découverte de la batterie plomb-acide de Planté mena, à son tour, quelques 42 années plus tard, en 1901, à la découverte de la batterie rechargeable nickel-cadmium par Waldemar Jungner, toujours utilisée à ce jour[22].

Les modèles de batteries développés par Leclanché, Planté et Jungner ont su répondre à la demande énergétique des appareils technologiques de la première moitié du XX^e siècle. La batterie plomb-acide est d'ailleurs toujours utilisée à ce jour dans toutes les voitures thermiques, lors du démarrage du moteur de ces dernières. Ceci dit, à partir de la fin des années 1960, d'importants développements technologiques ont nécessité de nouveaux efforts de recherche afin d'optimiser la quantité d'énergie disponible, la densité énergétique et la puissance des batteries. Trois caractéristiques principales devaient être améliorées, soit la capacité spécifique (Ah/g) correspondant à la charge totale que la batterie est en mesure de fournir, la densité énergétique (Wh/g ou /cm³) correspondant à la quantité d'énergie disponible par unité de masse ou de volume de la batterie et la puissance correspondant au débit électronique possible. Ces caractéristiques sont importantes, car elles dictent la quantité d'énergie contenue dans une batterie en fonction de sa masse ou de son volume et la vitesse à laquelle l'énergie peut être fournie. En maximisant la capacité spécifique, la densité énergétique et la puissance il sera possible d'obtenir une plus grande quantité d'énergie avec une batterie plus petite et ceci plus rapidement.

Au fil des ans, la demande énergétique en constante croissance a rendu nécessaire le développement de nouveaux types de batteries, amenant plusieurs chercheurs à

s'intéresser à ce qui est aujourd'hui connu comme étant les batteries au lithium. Bien que l'histoire du XXe siècle ait vu naître de nombreux types de batteries, le lithium s'est imposé comme étant le meilleur métal à utiliser dans leur conception, selon la communauté scientifique, en raison de ses propriétés. Le lithium, sous sa forme métallique, a une capacité spécifique théorique considérée comme étant la plus élevée, à 3,860 Ah/kg[15], offrant ainsi la plus grande quantité d'énergie par unité de masse et son potentiel de réduction de -3.040 V vs l'électrode standard d'hydrogène (ESH) est le plus bas en comparaison à tous les matériaux connus d'électrode négative[23].

Plusieurs découvertes présentées dans le **tableau 1.1** ont, au cours du XXe siècle, marqué l'évolution de la batterie lithium :

Tableau 1.1. Évolution des différentes découvertes dans le domaine des batteries au lithium (adapté avec la permission de [15]).

Année de découverte	Système	Scientifique	Référence
1972	Batterie tout solide lithium iode Li LiI I-PVP	Moser	[24]
1977	Batterie lithium rechargeable Li elec. org. TiS ₂	Whittingham	[25]
1978	Batterie électrolyte polymère Li POE V ₂ O ₅	Armand	[26]
1980	Première électrode positive d'ions de lithium LiCoO ₂	Goodenough	[27]
1991	Batterie lithium-ion	SONY	[28]

Le lithium, sous sa forme métallique, est utilisé depuis les années 1970. Moser [24] et Whittingham [25] furent parmi les premiers scientifiques à commercialiser des batteries exploitant une électrode négative de lithium métal. Armand [26] fut ensuite un pionnier dans le développement et l'utilisation d'un électrolyte polymère toujours utilisé à ce jour.

Goodenough prit ensuite part au développement de la première électrode positive d'ions de lithium : l'oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2)[27].

L'histoire de cette évolution culmine toutefois avec la commercialisation de la batterie lithium-ion (Li-Ion) par la compagnie SONY en 1991[28]. La batterie Li-ion, utilise le lithium sous sa forme ionique (Li^+) qui vient s'intercaler entre les couches de l'anode de graphite ou entre les matériaux de l'électrode positive, tel qu'illustré à la **figure 1.4**. De nos jours, cette technologie de batterie est la plus utilisée, car elle répond adéquatement à la demande des consommateurs. Cette technologie pallie également au manque de puissance et de capacité énergétique de la technologie précédente, composée principalement des batteries alcalines, problématique ayant motivé la recherche sur les batteries enclenchée dans les années 60[15]. Le prix Nobel de chimie de 2019 a d'ailleurs été décerné à J. B. Goodenough, M. S. Whittingham et A. Yoshino pour le développement de la batterie Li-ion[17].

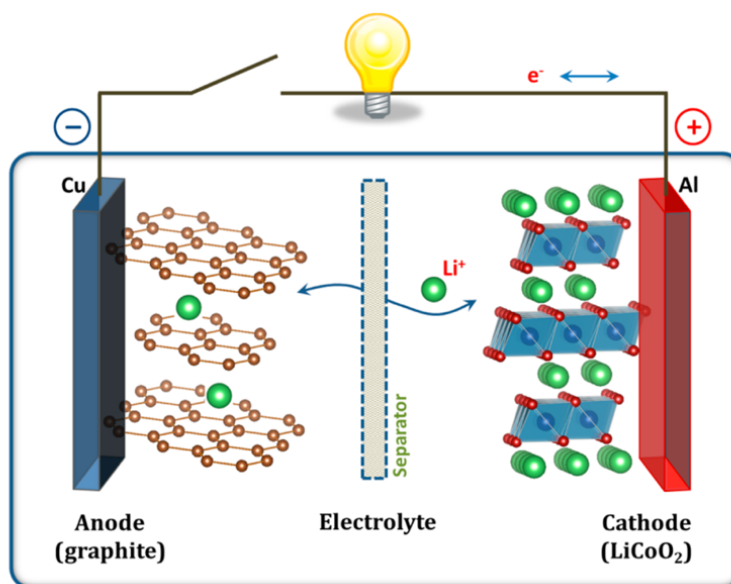


Figure 1.4. Représentation schématique de la première batterie Li-ion commercialisée par SONY en 1991 (reproduit avec la permission de [28]).

La majorité des appareils technologiques modernes utilisent les batteries au lithium-ion (Li-ion). Ces batteries sont commercialement utilisées depuis 1991, époque de leur mise en marché par SONY. Les batteries Li-ion sont à ce jour les plus utilisées pour les appareils technologiques portables et les véhicules électriques[29].

La course au développement de batteries plus performantes oriente aujourd'hui les efforts de recherches, incluant ceux rapportés par le présent mémoire, vers le développement d'un nouveau type de batteries : les batteries tout-solide (SSB) avec électrode négative de lithium métallique. Ce type de batterie vise l'abandon des électrolytes liquides, qui sont principalement utilisés aujourd'hui dans la technologie des batteries Li-ion. Tel qu'il en sera question dans le présent mémoire, les électrolytes liquides présentent de nombreux inconvénients limitant la sécurité et la performance des batteries et ne sont pas adaptés pour le fonctionnement et l'optimisation de la technologie des SSBs de lithium métal.

En résumé, l'évolution de la batterie, de ses débuts à aujourd'hui, est principalement caractérisée par l'optimisation de ses composantes internes. Alors que les composantes conservent toujours les mêmes fonctions, l'évolution de la batterie, d'une génération à l'autre, s'est toujours traduite par l'optimisation des potentiels inhérents à celles-ci. Le développement des SSBs de lithium métal, pressenties comme étant l'avenir de cette technologie, ne fait pas exception à ce principe. La recherche visant à optimiser cette technologie se heurte toutefois à plusieurs obstacles. Afin de circonscrire et analyser certains de ces enjeux, le présent projet de recherche portera sur l'analyse et sur une méthode d'optimisation de l'interface lithium métal/électrolyte polymère et visera à mieux comprendre le phénomène de plaquage et de dissolution de lithium métal responsables du processus de formation dendritique et freinant la commercialisation à grande échelle des SSBs de lithium métal.

1.4. Les batteries au lithium

Tel que mentionné au sous-chapitre précédent, ce mémoire mettra l'accent sur la technologie des SSBs avec électrode négative de lithium métal. Afin de comparer adéquatement les différentes technologies de batteries modernes au lithium et illustrer pourquoi l'électrode négative de lithium métal est si populaire, ces dernières sont présentées dans le diagramme de Ragone illustré à la **figure 1.5**. Ce dernier illustre la densité énergétique massique (Wh/kg) en fonction de la densité énergétique volumétrique (Wh/L) des différentes technologies. L'accent est mis sur ces deux variables, puisqu'il s'agit des caractéristiques qui doivent être optimisées afin d'obtenir des batteries les plus petites et légères possible avec une quantité d'énergie la plus élevée possible. À ce jour, bien que la technologie lithium métal soit la plus prometteuse, d'un point de vue énergétique, la technologie Li-ion est la plus utilisée, en raison de son caractère relativement sécuritaire rendu possible grâce à de nombreuses années d'optimisation de cette technologie[30, 31].

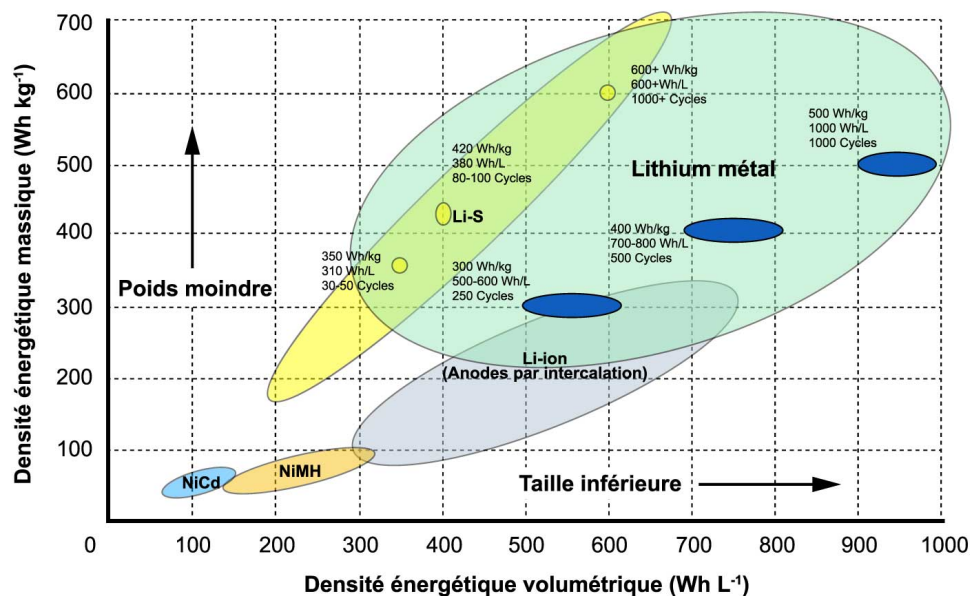


Figure 1.5. Diagramme de Ragone pour quelques technologies de batteries rechargeables (reproduit et adapté avec la permission de [31]).

Depuis la commercialisation des batteries Li-ion en 1991, un important travail d'optimisation a été effectué sur chacune des composantes de la batterie dans le but d'atteindre des performances frôlant les valeurs théoriques des matériaux utilisés, dont les matériaux d'électrode positive, les matériaux d'électrode négative et les électrolytes. À ce titre, plusieurs groupes de recherche axent toujours leurs travaux sur l'optimisation et le développement de nouvelles composantes pour la technologie des batteries Li-ion[32-34].

À ce jour, la communauté scientifique est toutefois divisée quant à la question de savoir si les batteries Li-ion à elles-seules peuvent suffire à la demande énergétique élevée inhérente au développement des futures technologies. Le remplacement de l'anode de graphite utilisé dans les batterie Li-ion par une électrode négative de lithium métal permettrait, entre autres, d'obtenir jusqu'à 30 % plus de puissance, en plus d'être plus légère[35].

La nécessaire révolution énergétique à laquelle le monde est présentement confronté pourrait ainsi être bien servie par la commercialisation auprès du grand public des SSBs avec une électrode négative de lithium métal. L'utilisation de ce type d'anode se heurte toutefois plusieurs obstacles qui en freinent le développement et la commercialisation. Entre autres, le lithium, sous sa forme métallique, étant très réactif, est propice à la croissance de mousse de lithium, c'est-à-dire du lithium mort. Également, le mécanisme de plaquage et de dissolution du lithium occasionne l'apparition du phénomène de croissance de dendrites. Ces deux obstacles ont pour effet de réduire l'EC de ces batteries et seront plus amplement détaillés au sous chapitre 1.4.2[36].

À ce jour, les SSBs de lithium métal ne sont toujours pas disponibles au grand public en raison de plusieurs enjeux rendant leurs performances insuffisantes pour fins de commercialisation à grande échelle. Plus précisément, l'un des principaux problèmes des SSBs de lithium métal provient de la croissance dendritique de lithium. Brièvement

expliquées, les dendrites de lithium prennent la forme d'aiguille et/ou de filaments de lithium suivant un plaquage non-homogène lors du processus de charge et une dissolution non-homogène lors du processus de décharge d'une SSB de lithium, tel qu'illustré à la **figure 1.6**. Ces dernières causent une déformation irréversible de l'anode de lithium métal et entraînent une baisse d'efficacité coulombique (EC) ainsi que le court-circuit de la batterie.

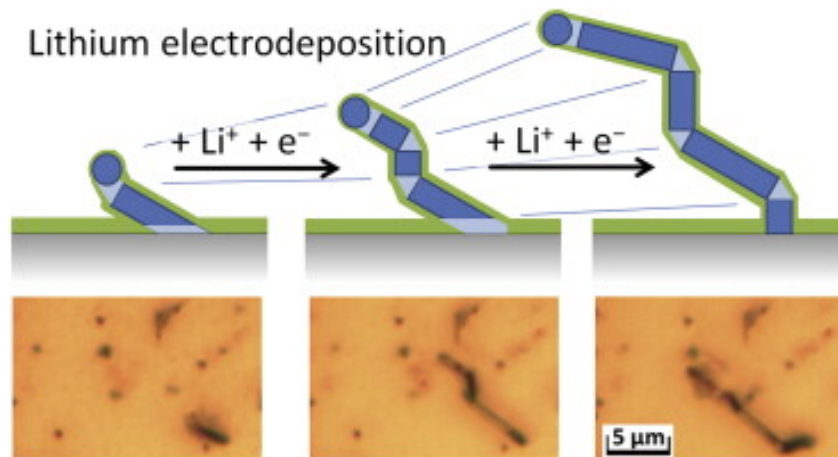


Figure 1.6. Représentation schématique de la croissance d'une dendrite de lithium lors de l'électrodéposition (plaquage) du lithium métal (reproduit avec la permission de [37]).

Plusieurs facteurs qui seront plus amplement abordés dans les sections subséquentes du présent mémoire, incluant le type d'électrolyte utilisé et la densité de courant appliquée, influencent la vitesse de croissance des dendrites. Dès la première découverte de la batterie rechargeable avec une électrode négative de lithium métal, un électrolyte liquide et une cathode de TiS_2 par Whittingham en 1977[25], l'importante croissance de dendrites de lithium à la surface de l'anode de lithium métal, causé par la réaction entre le lithium métal et l'électrolyte liquide organique a, entre autres, causé la surchauffe et le court-circuit des batteries, empêchant la commercialisation de celles-ci.

Malgré l'inconvénient du phénomène de croissance dendritique, ce sont les SSBs à base de lithium métallique qui montrent les meilleures perspectives pour le futur du stockage énergétique[38]. Ces perspectives prometteuses font en sorte que plusieurs géants manufacturiers de l'industrie de l'automobile électrique, tels que Toyota, Volkswagen et BMW, s'intéressent à leur développement[39]. En effet, ces géants manufacturiers montrent un intérêt pour le développement de voitures électriques exploitant des SSBs avec anode de lithium métal, Toyota prévoyant présenter officiellement une voiture dotée de ce type de batterie aux Jeux olympiques 2021[39]. Bien que la technologie de SSBs en soit toujours à ses premiers balbutiements, il est envisageable que l'optimisation de ces batteries permette de dépasser en tous points la technologie des batteries Li-ion.

L'utilisation d'électrolyte solide sous forme de céramique ou de polymère dans les SSBs de lithium métal réglerait, d'une part, d'importants problèmes de sécurité liés à l'inflammabilité des électrolytes liquides des batteries Li-ion et permettrait, d'autre part, d'atteindre des densités énergétiques et de puissance encore inégalées[38, 40], tel qu'illustré dans le diagramme de Ragone à la **figure 1.5**. Cela dit, afin de pouvoir prétendre atteindre les limites théoriques envisagées, les SSBs doivent d'abord être munies d'une électrode négative de lithium métal afin de leur permettre d'augmenter d'environ 70 % la densité énergétique, puis de mettre en échec les contraintes présentement rencontrées liées à la croissance dendritique et à la perte d'EC.

Ayant désormais établi les bases théoriques des batteries au lithium, et des avantages que procurera le développement des SSBs à base de lithium métallique, la suite de l'introduction du présent mémoire mettra l'accent sur les particularités de l'anode de lithium métal. Il sera plus précisément question de sa réactivité, sa composition, sa morphologie et l'impact de son interface avec un électrolyte polymère afin d'illustrer les problèmes liés à son utilisation. Une analyse approfondie des avancées scientifiques dans le domaine des SSBs au lithium métal sera ensuite effectuée, avec une emphase

particulière sur les enjeux liés à leur utilisation et les solutions modernes proposées pour y pallier.

Comprendre les avantages et les inconvénients d'aujourd'hui liés à l'utilisation de l'anode de lithium métal dans les SSBs, nécessite un rappel de certaines des avancées scientifiques présentes dans la littérature sur ce sujet. Bien que le sujet de recherche abordé dans le présent mémoire porte principalement sur l'étude et l'optimisation de l'interface lithium métal/électrolyte polymère, souligner les embûches et avancées relatives à l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal permet d'expliquer et de mettre en contexte les choix scientifiques ayant été faits au cours de cette recherche. Plus précisément, le prochain sous-chapitre portera sur les propriétés et caractéristiques de l'électrode négative de lithium métal.

1.4.1. L'anode de lithium métal

Les électrodes négatives (anodes) se déclinent en plusieurs catégories. Le marché est présentement composé d'un éventail de types d'électrodes négatives, dont les électrodes négatives par intercalations, les électrodes négatives composées d'alliages et les électrodes négatives composées d'oxydes de métaux de transition[41, 42]. Dans l'optique de créer des batteries de densité énergétique plus élevée, toutefois, l'électrode négative de lithium métal est théoriquement la plus prometteuse et le présent mémoire dressera un portrait complet de ce type d'électrode.

Capacité spécifique et potentiel de réduction. Quoique l'électrode de lithium métal n'ait pu être commercialisée suite à la découverte de la première batterie au lithium rechargeable de Wittingham[25], elle demeure toujours aujourd'hui l'électrode négative la plus prometteuse. Compte tenu du fait que celle-ci est entièrement composée de lithium, il n'y a aucun poids ni aucun volume ajouté. Ainsi, la capacité spécifique théorique de l'anode de lithium métal est la plus élevée de tous les matériaux d'électrode négative,

s'élevant à 3,860 mAh/kg[23, 30, 43]. La valeur de capacité spécifique théorique s'explique par la nature même du lithium. En effet, celui-ci est le métal alcalin le plus léger qui existe et possède donc le plus petit rayon atomique de tous les métaux. Sachant que la capacité spécifique correspond au ratio de la charge et de la masse, aucun autre métal ne pourra dépasser la capacité spécifique théorique du lithium[9]. Le lithium métal utilisé en tant qu'électrode négative présente également des avantages compte tenu du fait qu'il possède le potentiel de réduction le plus bas de toutes les électrode négatives, soit -3,040 V vs ESH[23, 30]. En outre, l'électrode négative de lithium métal est envisagée dans le développement des SSBs, puisqu'elle a le potentiel de leur fournir une haute densité énergétique et de permettre de hautes valeurs de potentiel de décharge.

Haute réactivité. Cependant, puisqu'il s'agit d'un métal alcalin, le lithium est extrêmement réactif. À cet effet, bien qu'il soit relativement stable face à l'oxygène dans un milieu anhydre, il réagit fortement lorsqu'il se trouve en présence de traces d'eau. La manipulation et l'entreposage des feuilles de lithium doit donc être contrôlé, et l'assemblage nécessite un milieu anhydre et inerte afin d'éviter la formation de composés secondaires comme l'hydroxyde de lithium (LiOH), le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et le nitrure de lithium (Li_3N) en surface des feuilles de lithium[44]. Ces composés secondaires en surfaces des feuilles de lithium ont entre autres pour effet de diminuer la quantité de lithium disponible au fonctionnement de la batterie, altérant les propriétés électrochimiques de la batterie, dont l'EC[45].

Le principal problème à la base de l'utilisation et de l'optimisation du lithium métal vient de ses propriétés. En plus de sa haute réactivité, ce dernier est extrêmement ductile avec une dureté de 0,6 sur l'échelle de Mohs et il possède une faible température de fusion de 180,5 °C[46]. L'ensemble de ces contraintes rend la caractérisation de ce métal dispendieuse et complexe et a eu pour effet de créer un vide dans la littérature. En effet, les nombreuses études portant sur le lithium métal manquent de précision quant à la provenance, la composition et l'état physique des feuilles de lithium utilisées[47-49].

Avant de suggérer diverses méthodes possibles afin de régler les problèmes liés à l'utilisation du lithium métal, le prochain sous chapitre présentera les divers enjeux liés à l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal auxquels le présent projet de recherche tente de pallier.

1.4.2. Enjeux liés à l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal

Les propriétés de l'électrode négative de lithium mentionnées au chapitre précédent permettent d'envisager que cette dernière puisse optimiser la taille et la densité énergétique de la batterie en brisant le plafond limitant la quantité d'énergie offerte par la batterie Li-ion de technologie courante. Quoique certaines compagnies du milieu industriel, dont Blue Solutions et Daimler, utilisent déjà les SSBs au lithium métal, la recherche orientée vers l'étude de ce type d'électrode négative est présentement en croissance et vise à commercialiser à plus grande échelle les batteries lithium métal/polymère, lithium-soufre (Li-S) et lithium-air (Li-air).

Les problématiques liées à l'utilisation des électrodes négatives de lithium, tant avec des électrolytes liquides que solides, sont de deux ordres : le processus de plaquage et de dissolution du lithium de l'électrode négative, puis la réactivité du lithium métal avec les composantes de la batterie, principalement l'électrolyte[50].

Afin de comprendre les réalités auxquelles les scientifiques font face depuis les années 1970 avec l'électrode négative de lithium métal[24, 51], il est nécessaire de souligner les enjeux liés à son utilisation menant à la défaillance des SSBs de lithium[50].

La croissance dendritique a été l'un des premiers problèmes observés suite à l'utilisation d'une électrode négative de lithium métal dans les SSBs [25]. Ces électrodes négatives n'avaient jusqu'alors pas posé problème lorsqu'utilisées au sein de systèmes

primaires, car les ions de lithium n'avaient à voyager que de l'électrode négative à l'électrode positive (dissolution du Li). C'est lorsqu'elle a été incorporée dans les systèmes secondaires que l'utilisation de l'électrode négative de lithium est devenue problématique. En effet, le caractère incontrôlable du processus d'électro-dépôt de lithium sous sa forme pure métallique, lors de la charge, mène à une forte croissance dendritique.

Au nombre des problèmes occasionnés par les phénomènes de croissance de dendrites, le court-circuit des cellules qu'ils provoquent est digne de mention[52, 53]. Tel que démontré par notre groupe de recherche et par Dollé et coll.[54], une croissance de dendrites peut être observée dans un système utilisant une anode de lithium métal avec tout type d'électrolyte après un seul cycle de charge à faible densité de courant[55, 56]. Ce phénomène est illustré à la **figure 1.7**, en électrolyte liquide organique et à la **figure 1.8** avec un électrolyte polymère. Les dendrites, prenant habituellement la forme d'aiguilles, varient en termes de longueur et d'épaisseur en fonction de leur environnement chimique. Ces dernières parviennent à percer le séparateur ou l'électrolyte solide responsable d'isoler physiquement les électrodes, mettant ainsi en contact les deux électrodes de la batterie. Le court-circuit de la cellule qui s'ensuit a donc pour effet de faire surchauffer la batterie et de la rendre inutilisable. Plus précisément, la croissance de dendrites est influencée par la densité de courant appliquée. Ce facteur démontre l'importance de l'état de surface de l'électrode négative de lithium utilisée. Une morphologie plate et une composition chimique homogène favorise la distribution homogène du courant à la surface de l'électrode, évitant ainsi une concentration de densité de courant à certains points, ce qui favorise la croissance de dendrites[55]. De plus, il est important de prendre en considération la concentration de sel dans l'électrolyte liquide ou polymère[57]. Selon le modèle développé par Chazalviel[58], les ions positifs et négatifs formant le sel dans l'électrolyte se déplacent lorsque le courant passe dans une batterie, formant ainsi un gradient de concentration en sel dans l'électrolyte. Ces gradients peuvent causer une densité de courant ressentie plus importante à certains

points de l'électrode. Il est donc important d'utiliser des électrolytes à hautes concentrations en sel et avec une épaisseur constante, afin de minimiser les gradients de concentrations de sel à la surface des électrodes. Ce phénomène explique pourquoi un électrolyte polymère composé d'oxyde de poly(éthylène) et de bis(trifluorométhane)sulfonimide de lithium (POE-LiTFSI) (6 M) avec une épaisseur constante de 20 μm pour toutes les cellules a été privilégié pour tout le présent projet de recherche.

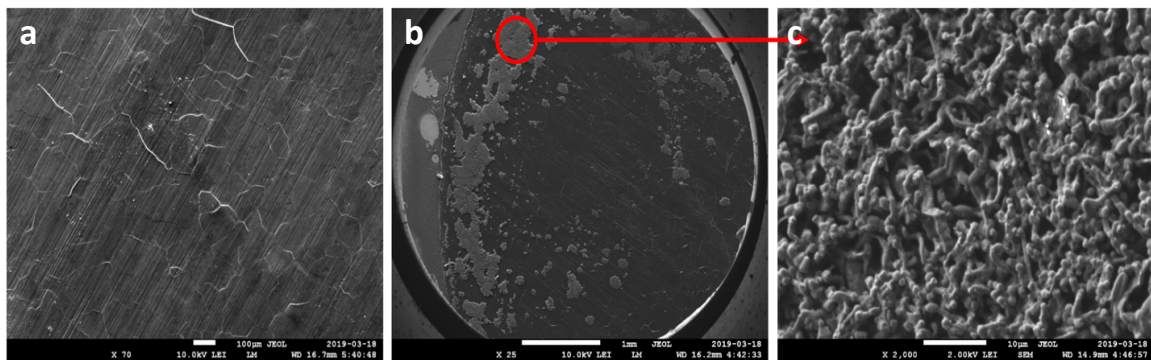


Figure 1.7. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) de croissance dendritique de lithium suite à un cycle complet de plaquage en électrolyte liquide organique, a) feuille de lithium avant cyclage, b) feuille de lithium après cyclage et c) grossissement des dendrites de lithium (A. Storelli Martineau, photo personnelle, 18 mars 2019).

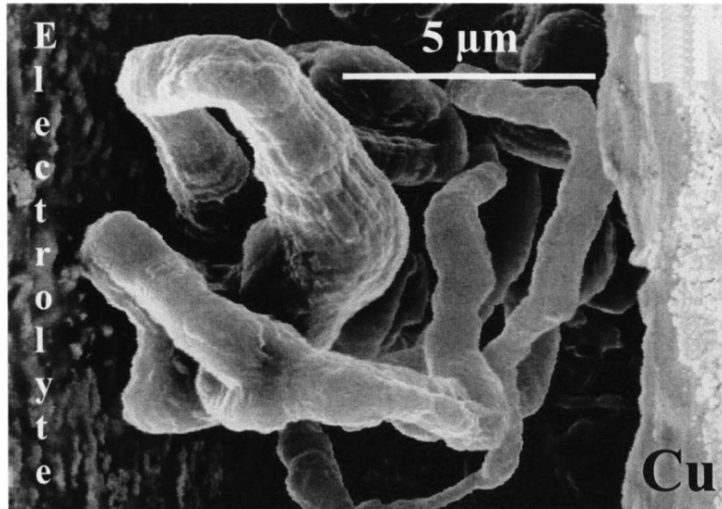


Figure 1.8. Dendrite de lithium sur un collecteur de courant de cuivre suivant une polarisation à une densité de courant de $0,50 \text{ mA/cm}^2$ (reproduit avec la permission de [54]).

Un deuxième problème minant l'utilisation d'électrode négative de lithium métal est la croissance de mousse de lithium causant une perte importante d'EC[50, 55]. En effet, la mousse de lithium augmente la surface de contact lithium/électrolyte, occasionnant ainsi l'augmentation des réactions parasites lithium/électrolyte. Ces réactions secondaires entraînent une consommation du lithium métal affectant directement l'EC et, dans la même mesure, le temps de vie de la batterie[50]. À haute densité de courant, ces réactions causent une isolation électronique des dendrites à l'électrode négative créant du lithium « mort » ou de la mousse de lithium, tel qu'illustré à la **figure 1.9**[55, 56, 59]. Plus clairement, l'isolation électronique du lithium se produit lors du processus de dissolution du lithium. Lorsque le lithium à la base des dendrites se dissout lors d'un cycle de décharge, la base de la dendrite est affaiblie et cette dernière finie par se détacher de l'anode de lithium métal. Ce lithium, ne pouvant plus participer au processus de charge et de décharge, amenuise encore davantage l'EC de la batterie. En effet, étant donné que les dendrites conduisent à une surface de l'électrode négative non homogène, les atomes de lithium arrivent plus difficilement à traverser cette couche composée de dendrites et de mousse de lithium. Cette difficulté supplémentaire a pour effet d'augmenter la

résistance du passage ionique et électronique, menant à son tour à la diminution de l'efficacité énergétique de la batterie[55].

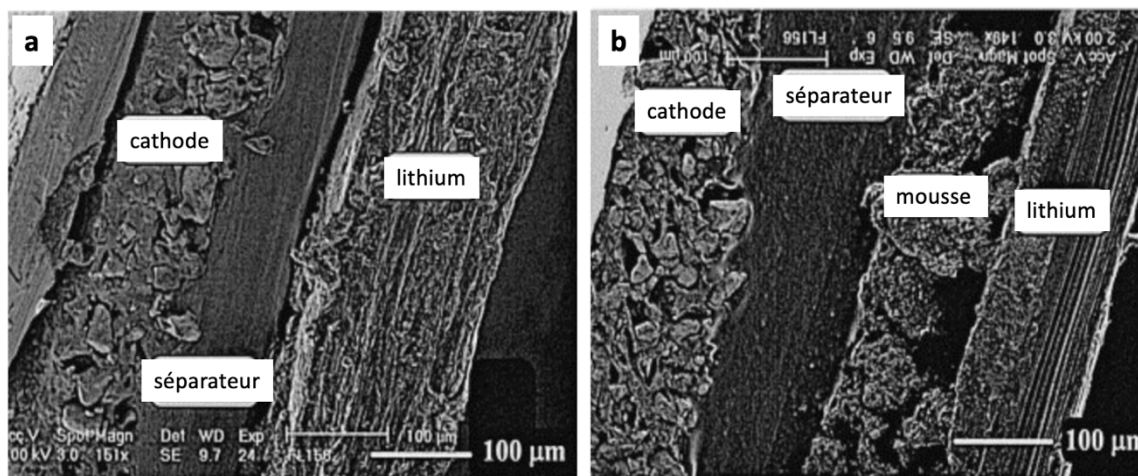


Figure 1.9. Imagerie MEB de la formation de mousse de lithium à la surface d'une électrode négative de lithium métal à différente étape de cyclage, a) après un cycle de charge à $0,45 \text{ mA/cm}^2$ et b) après 14 cycles de charge à $0,45 \text{ mA/cm}^2$ (reproduit et adapté avec la permission de [59]).

Finalement, la variation de volume pratiquement infinie constitue également l'une des problématiques occasionnées par la croissance dendritique. Étant donné que l'électro-dépôt des atomes de lithium n'est pas guidé, comme c'est le cas lors de l'utilisation d'une électrode négative de graphite, il se fait de façon fractale et incontrôlable. Dans un effort de développer des batteries toujours plus minces avec des performances toujours plus grandes, ces variations de volumes incontrôlables et imprévisibles constituent un obstacle non négligeable et mènent à la défaillance des batteries munies d'une électrode négative de lithium métal.

Prendre conscience des problèmes liés à l'utilisation des électrode négatives de lithium métallique permet d'entamer des réflexions sur le mécanisme de formation des dendrites. Au nombre des explications les plus plausibles, plusieurs observations ont été posées sur l'état physique et chimique d'une interphase solide se créant à la surface de

l'électrode négative de lithium suite à son contact avec l'électrolyte. Ce film, désormais appelé interphase électrolyte solide (SEI), a été découvert par Dey et coll. en 1970[60]. Tel que mentionné précédemment, afin d'avoir un voltage acceptable dans une batterie, la différence d'énergie entre le potentiel chimique de l'électrode positive et négative doit être la plus élevée possible. Or, comme l'électrode négative de lithium possède le potentiel électrochimique le plus bas de toutes les électrode négatives, Goodenough et coll. ont affirmé que lorsque le potentiel chimique de réduction de l'électrolyte était inférieur au potentiel chimique de l'électrode négative, un transfert d'électrons de l'électrode négative à l'électrolyte pouvait avoir lieu, causant ainsi la réduction de l'électrolyte et la formation d'une SEI[28]. Une fois l'électrode négative recouverte, la SEI joue le rôle d'une couche protectrice inerte vis-à-vis de l'électrolyte, limitant ainsi la consommation et la dégradation de ce dernier. Cette SEI change physiquement et chimiquement en fonction du type d'électrolyte utilisé et peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur[50].

La couche de SEI formée à l'interface lithium/polymère agit tant à titre de conducteur ionique, en laissant passer les ions de lithium, qu'à titre d'isolant électronique[13]. Un problème se pose au moment où les ions doivent traverser la couche de SEI, augmentant ainsi la résistance de la batterie et diminuant ses performances électrochimiques[61]. La rigidité de la SEI pose également problème lors du cyclage répété d'une batterie. Au fur et à mesure des cyclages, cette dernière a tendance à craquer, ce qui a pour effet d'exposer du lithium frais. L'exposition du lithium frais cause un dépôt préférentiel des ions aux endroits où la SEI est endommagée, car il n'y a aucune résistance en comparaison avec la zone où la SEI est intacte, menant ainsi à la formation de dendrites[62]. Au cours de la vie d'une batterie, la SEI évolue et change constamment. L'évolution de cette dernière peut être suivie par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)[63]. Les ions de lithium face à la SEI peuvent agir de deux façons : s'accumuler à la surface de la SEI ou la traverser. Lorsque les ions s'accumulent à la surface de la SEI sans la traverser, un élément capacitif se fait ressentir suite à l'accumulation de charge à la surface de la

SEI. Lorsque les ions traversent la SEI, un élément résistif se fait ressentir. Les principes de fonctionnement de la EIS seront plus amplement détaillés dans la partie expérimentale du présent mémoire. L'interprétation des spectres d'EIS permettra d'établir des conclusions sur le suivi de l'évolution de la SEI impactant directement les performances électrochimiques de l'anode de lithium métal[63].

Au regard de ce qui précède, il apparaît évident que la formation de SEI et la croissance dendritique sont intrinsèquement reliées. Lors du contact électrode négative de lithium métal et de l'électrolyte, une couche protectrice se forme, mais le cyclage de la batterie a pour effet d'exposer du lithium frais (non couvert de SEI), ce qui crée davantage de SEI et mène à la consommation et à la dégradation de l'électrolyte, en plus de créer des dendrites et du lithium électriquement isolé de l'électrode négative. Malgré ces problématiques, certaines solutions permettent d'envisager un bon fonctionnement de l'anode de lithium métal.

1.4.3. Solutions aux problèmes liés à l'utilisation du lithium métal

Les problèmes liés à l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal, connus depuis plus de 40 ans[64], ont donné lieu à la proposition de plusieurs solutions afin de pouvoir rendre viable l'usage d'une électrode négative de lithium métal.

Afin de produire des batteries dont la performance est susceptible de répondre à la demande de l'industrie et du monde moderne, de nombreux scientifiques orientent désormais leurs recherches vers le développement de procédés permettant l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal. Plusieurs modifications surfacique innovantes de l'anode telles un l'électrolyte résistant aux dendrites[26, 65, 66], le dépôt sélectif d'ions de lithium dans des capsules de carbone[67] et l'ajout de dépôt métallique protecteur[68-70] pavent la voie à l'utilisation éventuelle d'électrode négative de lithium

métallique et sont considérées comme des voies d'avenir pour la batterie rechargeable au lithium métal.

Les différents types de solutions apportées peuvent être séparées en trois catégories: l'utilisation d'électrolyte solide, l'ingénierie de nouvelle structure d'électrode négative et la protection de la surface de l'électrode négative de lithium métal par une SEI artificielle/dépôts protecteurs[50].

1.4.3.1. Électrolytes solides

Les électrolytes solides possèdent de bonnes propriétés mécaniques avec un module de cisaillement (G') élevé. Le module de cisaillement étant directement lié à la rigidité de l'électrolyte, les chercheurs Monroe et coll. ont effectué des simulations et ont conclu qu'un électrolyte solide polymère avec un $G' > 7$ GPa serait en mesure d'empêcher complètement la croissance dendritique[71]. Une logique identique peut être appliquée aux électrolytes solides inorganiques. Ces derniers ayant habituellement des G' supérieur à 200 GPa, ils devraient être suffisamment résistants pour bloquer la croissance dendritique[13, 72]. Cependant, l'utilisation d'électrolytes solides n'est pas sans poser problème. D'abord, il n'est toujours pas possible d'obtenir un électrolyte de haute conductivité ionique à température ambiante, inerte vis-à-vis l'électrode négative de lithium et avec une morphologie de surface favorisant la mouillabilité électrolyte/lithium. Deuxièmement, le blocage partiel des dendrites au travers de l'électrolyte ne règle en rien le problème de croissance dendritique lui-même qui se produit aux joints de grains de l'électrolyte céramique. Étant donné qu'une phase monocristalline ne peut être obtenue pour l'instant pour ces électrolytes céramiques, le phénomène de croissance dendritique et de mousse de lithium est toujours observé[73].

1.4.3.2. Optimisation de la structure anodique

La croissance et le contrôle de la nanotechnologie rendent désormais accessibles de nouveaux outils nécessaires à la protection d'électrode négative de lithium métal. Les travaux de recherches de Yan et coll. ont entre autres permis de démontrer que le processus d'électrodéposition du lithium était sélectif et favorisait certains substrats, dont le cuivre, lorsque disponible[67]. Cui et coll. ont également démontré que l'électrodéposition de lithium était sélectif lorsqu'un substrat présentait différentes espèces chimiques et que le mécanisme de d'électro-dépôt de lithium variait en fonction des espèces chimiques formant l'électrolyte[67, 74]. Le groupe de Cui et coll. a donc utilisé cette découverte et a fait la synthèse d'une électrode négative recouverte de microsphères de carbone vides avec des nanoparticules d'or greffées à l'intérieur de ces sphères. Cette modification de l'électrode négative leur a permis de contrôler le plaquage de lithium à l'intérieur des microsphères avec un électro-dépôt préférentiel sur l'or, limitant ainsi la croissance dendritique et conférant une meilleure stabilité de l'électrode négative de lithium métal dans des électrolytes liquides à base de carbonates. Les travaux de Cui et coll. marquent ainsi le pas d'une réelle innovation, cultivant l'espoir de voir se développer un type de protection distinct permettant l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal[67].

1.4.3.3. SEI artificielle et dépôts protecteurs

L'utilité d'une couche de passivation se formant à la surface de divers métaux est connue et exploitée depuis plusieurs centaines d'années[60]. Une des pistes de solution considérées pour protéger l'électrode négative de lithium métal et pour permettre de contrôler le processus de plaquage et d'extraction d'ions de lithium, consiste à recouvrir ce dernier d'une SEI artificielle[75-80]. Ainsi, la conductivité ionique de cette dernière doit être élevée afin de faciliter la diffusion des ions lithium. Elle doit également pouvoir agir à titre d'isolant électronique afin d'empêcher la réduction de l'électrolyte. De plus, l'épaisseur doit être contrôlée afin d'offrir une résistance minimale à la diffusion des ions

de lithium. En outre, la caractéristique la plus importante d'une SEI artificielle est sa stabilité chimique face à l'électrolyte et ses propriétés mécaniques. Sachant que la surface de l'électrode négative de lithium subit d'importantes variations de volume, la SEI doit être en mesure de s'adapter à ses variations sans se détériorer, à défaut de quoi du lithium frais pourrait être exposé.

La méthode de protection du lithium par SEI inclut une sous-catégorie qui s'apparente à cette méthode sans y être identique. Depuis plusieurs années, les dépôts protecteurs gagnent en notoriété au sein de la communauté scientifique pour les SSBs de lithium métal[79]. Plusieurs méthodes de synthèse de ces dépôts ont d'ailleurs été proposées à la communauté scientifique. Les couches protectrices peuvent ainsi être enduites physiquement sur l'électrode négative, par exemple en apposant un dépôt métallique formant un alliage en surface avec le lithium métal[68]. Elles peuvent également être synthétisées par prétraitement chimique, par exemple en prétraitant une feuille de lithium avec un gaz de fluor pour former une couche de fluorure de lithium[81]. Une autre possibilité est qu'elles soient créées par prétraitement électrochimique[82, 83]. Quelle que soit la méthode de synthèse, l'avantage principal de ces dépôts protecteurs vient de leur réactivité habituellement beaucoup plus faible ou même nulle en comparaison à celle du lithium métal et de leur homogénéité surfacique. La faible réactivité de la surface diminue la formation de SEI, de même que la consommation d'électrolyte. L'homogénéité de surface favorise quant à elle une distribution de densité de courant homogène sur la surface de l'électrode négative, améliorant l'EC de la batterie en minimisant la croissance de dendrites de lithium et de mousse de lithium.

La synthèse de dépôts protecteurs est la méthode de protection qui a été préconisée pour le présent projet de recherche. Plusieurs chercheurs dans le domaine des batteries explorent cette méthode de protection afin d'améliorer la performance de l'anode de lithium métal[68, 69, 84, 85] utilisant différents métaux, dont le magnésium, l'aluminium, l'or, le cuivre et des non-métaux tel le fluorure de lithium.

Les possibilités découlant des SEI artificielles et des dépôts protecteurs sont nombreuses et la recherche sur le sujet n'en est encore qu'à ses premiers balbutiements. Cela dit, cette méthode est une des voies les plus prometteuses pour le futur de la protection de l'électrode négative de lithium métal.

Aucun moyen de protection anodique n'a toutefois encore permis de résoudre l'ensemble des problèmes engendrés par l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal. Des trois catégories de pistes de solution possibles susmentionnées, la SEI artificielle et l'ingénierie de nouvelles électrodes négatives semblent être en tête de peloton dans la course à la découverte d'une solution crédible et viable. Il est cependant important de souligner que la combinaison de différentes méthodes pourrait constituer l'approche optimale. Plus précisément, la combinaison d'une SEI artificielle et d'un électrolyte solide pourrait limiter les mécanismes de croissance dendritique et bloquer les dendrites susceptibles d'apparaître lors de l'utilisation d'une SSB avec électrode négative de lithium métal.

C'est par une compréhension de plus en plus approfondie des processus de plaquage et d'extraction de lithium que les scientifiques pourront élaborer différentes méthodes de synthèse et d'optimisation de l'électrode négative de lithium métal. Seuls ces développements permettront d'accélérer la commercialisation à grande échelle de SSBs fonctionnant avec une électrode négative de lithium métal et il importe à ce titre, de décrire les différentes méthodes de caractérisation de l'anode de lithium métal.

1.4.4. Caractérisation de l'électrode négative de lithium métal

Plusieurs chercheurs, dont Winter[47], Cui[86] et Nazar[87] ont démontré que l'état des feuilles de lithium utilisées ont des impacts sur leurs propriétés électrochimiques, incluant la durée de vie et la polarisation de la batterie. Ainsi, la caractérisation de ces feuilles est nécessaire afin de comprendre et reproduire des tests

électrochimiques. Plusieurs dizaines de méthodes d'analyse sont exploitées pour mieux comprendre le comportement de ce type d'électrode, parmi lesquelles certaines sont plus communément utilisées, dont la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie d'énergie dispersive de rayon X (EDX), la microscopie à force atomique (AFM) et la spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)[46, 47, 88-90]. Alors que ces méthodes de caractérisation fournissent de l'information sur la composition chimique et l'état physique des électrodes négatives de lithium métal, il est tout aussi important de procéder à une caractérisation électrochimique, compte tenu de l'utilisation de cette électrode en SSB. Il est donc commun d'avoir recours à des données de cyclages galvanostatiques et de mesures d'EIS pour connaître le comportement de l'anode de lithium métal étudié en batterie[48, 63, 91].

L'une des difficultés rencontrées dans l'analyse de la littérature portant sur l'optimisation et l'étude du lithium métal pour son utilisation en SSBs est son manque d'uniformité. Afin d'obtenir une compréhension plus exhaustive du comportement et des performances réelles de ce type d'anode, il serait nécessaire que les auteurs rapportent d'abord la caractérisation du lithium utilisé, puis qu'ils fassent ensuite état de la corrélation entre ces résultats et les performances électrochimiques des feuilles caractérisées dans une même étude. Ce moyen plus systématique de rapporter des résultats de recherche permettrait aux chercheurs de reproduire certains résultats obtenus en littérature. Cette reproductibilité favoriserait à son tour le développement d'électrodes de lithium métal fonctionnelles. Afin d'illustrer cette problématique, il est possible de comparer deux articles semblables publiés récemment et basés sur le développement d'une couche protectrice à la surface de l'électrode négative de lithium métal. Xu et coll.[68] et Liu et coll.[92] comparent les performances de l'électrode négative de lithium avec et sans dépôt. Alors que les deux groupes de recherche cyclent le même type de batterie à une densité de courant identique (2 mA/cm^2), Xu et coll. rapportent un temps de vie de la batterie d'environ 80 h avec une polarisation finale de la batterie de 30 mV, alors que Liu

et coll. rapportent un temps de vie d'environ 250 h et une polarisation finale de 150 mV. Ces différences proviennent probablement du type de lithium utilisé, mais la provenance de ce dernier n'est pas mentionnée explicitement dans les articles. Il est donc difficile de comparer et de donner une valeur aux résultats obtenus, car ces derniers dépendent directement du lithium utilisé.

1.5. But du mémoire

L'électrode de lithium métal est considérée comme l'électrode négative la plus prometteuse avec la capacité la plus élevée de tous les matériaux d'électrode négative, et le potentiel de réduction le plus bas de toutes les électrode négatives[23, 30]. Toutefois, plusieurs problèmes liés au processus d'électrodéposition et de dissolution de lithium lors de l'utilisation de ce type d'électrode négative limitent toujours son utilisation en batterie tout solide avec électrolyte polymère. Ce mémoire propose donc, en introduction, une description de l'histoire, des enjeux, des problématiques et des avancées scientifiques et perspectives d'avenir en lien avec l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal.

Le deuxième chapitre de ce mémoire décrira ensuite la préparation des dépôts protecteurs effectués sur les feuilles de lithium, par déposition physique en phase vapeur (PVD), et étayera les concepts théoriques à la base des diverses méthodes de caractérisation utilisées au cours de ce projet de recherche. La morphologie et la conductivité des feuilles de lithium métal seront premièrement caractérisés par Peakforce-tunelling atomic force microscopy (PF-TUNA). Ensuite, la surface sera imagée par MEB. Enfin, la composition chimique surfacique et « *bulk* » seront déterminées par XPS et par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) respectivement. Suite à l'analyse des feuilles de lithium utilisées, des cellules symétriques Li métal | électrolyte polymère | Li métal seront caractérisées par test électrochimique. L'électrolyte polymère utilisé est un mélange de POE utilisé en tant que matrice

polymérique et de LiTFSI utilisé en tant que sel de lithium. Cet électrolyte a été choisi, d'une part parce qu'il fait déjà l'objet d'une littérature bien étoffée[62, 63, 72, 93-95], et d'autre part parce que son utilisation permet le fonctionnement de SSBs au lithium métal de notre partenaire industriel (Blue Solutions). Divers programmes de cyclage galvanostatique seront utilisés afin d'illustrer l'impact des différentes densités de courant appliquées sur la morphologie, la polarisation, le temps de vie et l'état physique de l'interface lithium métal/électrolyte polymère. De plus, des mesures de EIS seront utilisées afin d'étudier l'impact du vieillissement des cellules sur la résistance de ces dernières. Une fois la caractérisation électrochimique complétée, les cellules seront coupées et l'analyse des sections transversales seront effectuée par MEB afin de corréler les résultats de cyclages galvanostatique à l'état physique de l'interface lithium métal/polymère.

Les résultats et observations de ces méthodes de caractérisations seront présentés sous forme d'article, soumis au journal *Journal of the Electrochemical Society*, au troisième chapitre. Plus précisément, un portrait complet de l'électrode négative de lithium métal sera dressé en corrélant les données obtenues des méthodes de caractérisation, des performances électrochimiques et de l'interface lithium métal/polymère après cyclage galvanostatique.

Le quatrième chapitre présentera ensuite les résultats obtenus de l'étude des dépôts protecteurs d'or, d'aluminium et de fluorure de lithium sur feuille de lithium industriel de basse rugosité. Ces derniers sont inclus dans un chapitre distinct, car ils n'ont pas été intégré à l'article présenté au chapitre 3.

Le cinquième chapitre conclura finalement le présent mémoire avec quelques réflexions en lien avec les résultats obtenus au cours du présent projet de recherche et de futurs travaux pouvant être envisagés afin d'approfondir notre compréhension de l'anode de lithium métal en vue de la commercialisation de cette dernière dans les SSBs. [86]

Références Chapitre 1

1. Smithes, C.J., P.M. Torstcr, M. Allen, J. Fuglestedt, R.J. Millar, J. Rogelj, and K. Zlickfeld, *Current fossil fuel infrastructure does not yet commit us to 1.5 degrees C warming*. Nat. Commun., 2019. **10**: p. 10.
2. Hansen, J., M. Sato, P. Hearty, R. Ruedy, M. Kelley, V. Masson-Delmotte, G. Russell, G. Tselioudis, J.J. Cao, E. Rignot, I. Velicogna, B. Tormey, B. Donovan, E. Kandiano, K. von Schuckmann, P. Kharecha, A.N. Legrande, M. Bauer, and K.W. Lo, *Ice melt, sea level rise and superstorms: evidence from paleoclimate data, climate modeling, and modern observations that 2 A degrees C global warming could be dangerous*. Atmos. Chem. Phys., 2016. **16** (6): p. 3761-3812.
3. McGlade, C. and P. Ekins, *The geographical distribution of fossil fuels unused when limiting global warming to 2 degrees C*. Nature, 2015. **517** (7533): p. 187-U143.
4. Chu, S. and A. Majumdar, *Opportunities and challenges for a sustainable energy future*. Nature, 2012. **488** (7411): p. 294-303.
5. project, C.r. *Follow the leader : How 11 countries are shifting to renewable energies*. 2016 24/04/2020]; Available from: <https://www.climaterealityproject.org/blog/follow-leader-how-11-countries-are-shifting-renewable-energy>.
6. IRENA, *Renewable energy highlights*. 2020.
7. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for rechargeable Li batteries*. Chemistry of Materials, 2010. **22** (3): p. 587-603.
8. Reddy, T., *Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition*. 2010: McGraw-Hill Education.
9. Atkins, P., J. de Paula, and J. Keeler, *Atkins' Physical Chemistry: Molecular thermodynamics and kinetics*. 2019: Oxford University Press.
10. Huang, Q.Z. and Q. Wang, *Redox-assisted Li⁺ storage in lithium-ion batteries*. Chin. Phys. B, 2016. **25** (1): p. 7.
11. Peljo, P. and H.H. Girault, *Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception*. Energy Environ. Sci., 2018. **11**(9): p. 2306-2309.
12. Warner, J.T., *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology*. 2015: Elsevier Science.
13. Goodenough, J.B. and P. Singh, *Review—solid electrolytes in rechargeable electrochemical cells*. J. Electrochem. Soc., 2015. **162** (14): p. A2387-A2392.
14. Xu, K., *Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries*. Chem. Rev., 2004. **104** (10): p. 4303-4417.
15. Scrosati, B., *History of lithium batteries*. J. Solid State Electrochem., 2011. **15**(7-8): p. 1623-1630.
16. Tarascon, J.-M., *Histoire et évolution des technologies d'accumulateurs*. 2011, Collège de France. p. 53.
17. The Royal Swedish Academy of Sciences, *The Nobel Prize in Chemistry 2019*. 2019.

18. Buchmann, I., *Batteries in a portable world: A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-engineers*. 2011: Cadex Electronics.
19. Volta, A., *Philos. Trans.*, 1800. **2:430**.
20. Leclanché, G.-L., *Compt. Rend.*, 1866. **83:54**.
21. Kurzweil, P., *Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery*. *J. Power Sources*, 2010. **195**(14): p. 4424-4434.
22. Waldemar, J.E., *Process of making active material for accumulators-plates*, U. Patent, Editor. 1901: US.
23. Croce, F., G.B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*. *Nature*, 1998. **394** (6692): p. 456-458.
24. Greatbatch, W., J.H. Lee, W. Mathias, M. Eldridge, J.R. Moser, and A.A. Schneider, *Solid-state lithium battery - New improved chemical powerSource for implantable cardiac pacemakers*. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 1971. **BM18** (5): p. 317.
25. Whittingham, M.S., D.W. Murphy, F.A. Trumbore, and J.N. Carides, *A new niobium selenide cathode for nonaqueous lithium batteries*. *J. Electrochem. Soc.*, 1977. **124** (12): p. 1893-1894.
26. Armand, M., Chabagno, J.M., Duclot, M. *Extended abstract of the second international meeting on solid electrolytes*. 1978.
27. Mizushima, K., P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, *Li_xCoO₂ "(Oless-Thanxless-Than-or-Equal-To) - A new cathode material for batteries of high-energy density*. *Mater. Res. Bull.*, 1980. **15** (6): p. 783-789.
28. Goodenough, J.B. and K.S. Park, *The Li-ion rechargeable battery: A perspective*. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013. **135** (4): p. 1167-1176.
29. Goodenough, J.B., *How we made the Li-ion rechargeable battery*. *Nat. Electron.*, 2018. **1**(3): p. 204-204.
30. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature*, 2001. **414** (6861): p. 359-367.
31. Kelley, T. *Roadmap to ultra high energy density*. 2018 14/05/2020]; Available from: <https://www.greencarcongress.com/2018/01/20180131-sion.html>.
32. Zhang, H.M., X.M. Qin, H.Y. Sun, L.H. Liu, W. Li, Z.T. Lu, and P.B. Han, *Fabrication and electrochemical performance of Sn-Ni-Cu alloy films anode for lithium-ion batteries*. *J. Alloy. Compd.*, 2020. **846**: p. 7.
33. Xue, Y.C., T.T. Yu, J.L. Chen, X.H. Wan, X.W. Cai, X.M. Guo, F. Zhang, W.W. Xiong, Y.J. Liu, Q.H. Kong, A.H. Yuan, and J.H. Zhang, *Fabrication of GeO₂ microspheres/hierarchical porous N-doped carbon with superior cyclic stability for Li-ion batteries*. *J. Solid State Chem.*, 2020. **286**: p. 7.
34. Guan, P.Y., L. Zhou, Z.L. Yu, Y.D. Sun, Y.J. Liu, F.X. Wu, Y.F. Jiang, and D.W. Chu, *Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries*. *J. Energy Chem.*, 2020. **43**: p. 220-235.
35. Golden, M. *New coating developed by Stanford researchers brings lithium metal battery closer to reality*. 2019 14-09-2020]; Available from: <https://news.stanford.edu/2019/08/26/new-coating-brings-lithium-metal-battery-closer-reality/>.

36. Li, Z., J. Huang, B.Y. Liaw, V. Metzler, and J.B. Zhang, *A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries*. J. Power Sources, 2014. **254**: p. 168-182.
37. Steiger, J., D. Kramer, and R. Monig, *Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium*. J. Power Sources, 2014. **261**: p. 112-119.
38. Janek, J. and W.G. Zeier, *A solid future for battery development*. Nat. Energy, 2016. **1**: p. 4.
39. Edelstein, S. *Toyota pushes ahead with solid-state batteries for future electric cars*. 2019 17/04/2020]; Available from: <https://www.digitaltrends.com/cars/toyota-may-introduce-solid-state-batteries-for-electric-cars-by-2020/>.
40. Armand, M. and J.M. Tarascon, *Building better batteries*. Nature, 2008. **451**(7179): p. 652-657.
41. Guerard, D. and A. Herold, *Intercalation of lithium into graphite and other carbons*. Carbon, 1975. **13** (4): p. 337-345.
42. Lu, J., Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, and K. Amine, *High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries*. Electrochemical Energy Reviews, 2018. **1**(1): p. 35-53.
43. Park, M.S., S.B. Ma, D.J. Lee, D. Im, S.G. Doo, and O. Yamamoto, *A highly reversible lithium metal anode*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 8.
44. Jeppson, D.W., J.L. Ballif, W.W. Yuan, and B.E. Chou, *Lithium literature review: lithium's properties and interactions*. 1978: United States. p. 109.
45. Magnier, L., D. Devaux, J. Lachambre, M. Lecuyer, M. Deschamps, R. Bouchet, and E. Maire, *Quantification of the local topological variations of stripped and plated lithium metal by x-ray tomography*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020. **12** (37): p. 41390-41397.
46. Brodusch, N., K. Zaghib, and R. Gauvin, *Electron backscatter diffraction applied to lithium sheets prepared by broad ion beam milling*. Microscopy Research and Technique, 2015. **78** (1): p. 30-39.
47. Becking, J., A. Grobmeyer, M. Kolek, U. Rodehorst, S. Schulze, M. Winter, P. Bieker, and M.C. Stan, *Lithium-metal foil surface modification: An effective method to improve the cycling performance of lithium-metal batteries*. Adv. Mater. Interfaces, 2017. **4** (16): p. 9.
48. Zhang, M.Y., A.L. Gui, W. Sun, J. Becking, O. Riedel, X. He, D. Berghus, V. Siozios, D. Zhou, T. Placke, M. Winter, and P. Bieker, *High capacity utilization of Li metal anodes by application of celgard separator-reinforced ternary polymer electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2019. **166** (10): p. A2142-A2150.
49. Bai, P., J. Li, F.R. Brushett, and M.Z. Bazant, *Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes*. Energy Environ. Sci., 2016. **9** (10): p. 3221-3229.
50. Cheng, X.B., R. Zhang, C.Z. Zhao, and Q. Zhang, *Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: A review*. Chem. Rev., 2017. **117** (15): p. 10403-10473.
51. Watanabe, N., T. Nakajima, and H. Touhara, *Graphite fluorides*. 2013: Elsevier Science.

52. Aurbach, D., E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*. Solid State Ion., 2002. **148** (3-4): p. 405-416.
53. Dornbusch, D.A., R. Hilton, S.D. Lohman, and G.J. Suppes, *Experimental validation of the elimination of dendrite short-circuit failure in secondary lithium-metal convection cell batteries*. J. Electrochem. Soc., 2015. **162** (3): p. A262-A268.
54. Dolle, M., L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, and J.M. Tarascon, *Live scanning electron microscope observations of dendritic growth in lithium/polymer cells*. Electrochem. Solid State Lett., 2002. **5** (12): p. A286-A289.
55. Varzi, A., K. Thanner, R. Scipioni, D. Di Lecce, J. Hassoun, S. Dörfler, H. Altheus, S. Kaskel, C. Prehal, and S.A. Freunberger, *Current status and future perspectives of lithium metal batteries*. J. Power Sources, 2020. **480**: p. 228803.
56. Lin, D., Y. Liu, and Y. Cui, *Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries*. Nature Nanotechnology, 2017. **12** (3): p. 194-206.
57. Frenck, L., G.K. Sethi, J.A. Maslyn, and N.P. Balsara, *Factors that control the formation of dendrites and other morphologies on lithium metal anodes*. Frontiers in Energy Research, 2019. **7** (115).
58. Chazalviel, J.N., *Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits*. Phys. Rev. A, 1990. **42** (12): p. 7355-7367.
59. Orsini, F., A. Du Pasquier, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuisen, E. De Beer, and P. Notten, *In situ scanning electron microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries*. J. Power Sources, 1998. **76**(1): p. 19-29.
60. Dey, A.N., *Film formation on lithium anode in propylene carbonate*. J. Electrochem. Soc., 1970. **117** (8): p. C248-&.
61. Teyssot, A., *Étude de l'interface lithium métal / électrolyte polymère fondu ou gélifié.*, in *Sciences des Matériaux*. 2005, École Polytechnique. p. 187.
62. Barai, P., K. Higa, and V. Srinivasan, *Lithium dendrite growth mechanisms in polymer electrolytes and prevention strategies*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017. **19** (31): p. 20493-20505.
63. Bouchet, R., S. Lascaud, and M. Rosso, *An EIS study of the anode Li/PEO-LiTFSI of a Li polymer battery*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150** (10): p. A1385-A1389.
64. Zhang, J.G., W. Xu, and W.A. Henderson, *Lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries*. 2016: Springer International Publishing.
65. Yao, P., H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, and X. Liu, *Review on polymer-based composite electrolytes for lithium batteries*. Front. Chem., 2019. **7** (522).
66. Cao, C., Z.-B. Li, X.-L. Wang, X.-B. Zhao, and W.-Q. Han, *Recent advances in inorganic solid electrolytes for lithium batteries*. Frontiers in Energy Research, 2014. **2** (25).
67. Yan, K., Z.D. Lu, H.W. Lee, F. Xiong, P.C. Hsu, Y.Z. Li, J. Zhao, S. Chu, and Y. Cui, *Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth*. Nat. Energy, 2016. **1**: p. 8.

68. Xu, Y., S. Zhao, G. Zhou, W. Chen, F. Zhou, Z. Rong, Y. Wu, J. Li, J. Guo, and Y. Zhang, *Solubility-dependent protective effects of binary alloys for lithium anode*. ACS Applied Energy Materials, 2020.
69. Shi, Z., M.L. Liu, D. Naik, and J.L. Gole, *Electrochemical properties of Li-Mg alloy electrodes for lithium batteries*. J. Power Sources, 2001. **92** (1-2): p. 70-80.
70. Beaulieu, L.Y., K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, and J.R. Dahn, *Colossal reversible volume changes in lithium alloys*. Electrochem. Solid State Lett., 2001. **4** (9): p. A137-A140.
71. Monroe, C. and J. Newman, *The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces*. J. Electrochem. Soc., 2005. **152** (2): p. A396-A404.
72. Gray, F.M., *Solid polymer electrolytes: Fundamentals and technological applications*. 1991: Wiley.
73. Ren, Y., Y. Shen, Y. Lin, and C.-W. Nan, *Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte*. Electrochem. Commun., 2015. **57**: p. 27-30.
74. Shi, F., A. Pei, D.T. Boyle, J. Xie, X. Yu, X. Zhang, and Y. Cui, *Lithium metal stripping beneath the solid electrolyte interphase*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2018. **115** (34): p. 8529-8534.
75. Alexander, G.V., S. Patra, S. Valiyaveetil, S. Raj, M.K. Sugumar, M.M.U. Din, and R. Murugan, *Electrodes-electrolyte interfacial engineering for realizing room temperature lithium metal battery based on garnet structured solid fast Li⁺ conductors*. J. Power Sources, 2018. **396**: p. 764-773.
76. Jiang, C.S., *Critical need for interface with strong adhesion and hard elasticity in lithium solid-state battery*. Matter, 2020. **2** (1): p. 25-27.
77. Li, Y., W. Zhou, X. Chen, X. Lü, Z. Cui, S. Xin, L. Xue, Q. Jia, and J.B. Goodenough, *Mastering the interface for advanced all-solid-state lithium rechargeable batteries*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016. **113** (47): p. 13313.
78. Wakasugi, J., H. Munakata, and K. Kanamura, *Effect of gold layer on interface resistance between lithium metal anode and Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2017. **164** (6): p. A1022-A1025.
79. Xu, R., X.B. Cheng, C. Yan, X.Q. Zhang, Y. Xiao, C.Z. Zhao, J.Q. Huang, and Q. Zhang, *Artificial interphases for highly stable lithium metal anode*. Matter, 2019. **1** (2): p. 317-344.
80. Xu, R., X.Q. Zhang, X.B. Cheng, H.J. Peng, C.Z. Zhao, C. Yan, and J.Q. Huang, *Artificial soft-rigid protective layer for dendrite-free lithium metal anode*. Adv. Funct. Mater., 2018. **28** (8): p. 7.
81. Mengeritsky, E., P. Dan, I. Weissman, A. Zaban, and D. Aurbach, *Safety and performance of Tadiran TLR-7103 rechargeable batteries*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143** (7): p. 2110-2116.
82. Yoshimatsu, I., T. Hirai, and J. Yamaki, *Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells*. J. Electrochem. Soc., 1988. **135** (10): p. 2422-2427.

83. Dudley, J.T., D.P. Wilkinson, G. Thomas, R. Levae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M.W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian, and J.R. Dahn, *Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries*. J. Power Sources, 1991. **35** (1): p. 59-82.
84. Ouyang, Y., C. Cui, Y. Guo, Y. Wei, T. Zhai, and H. Li, *In situ formed LiZn alloy skeleton for stable lithium anodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020.
85. Zhong, H., L. Sang, F. Ding, J.X. Song, and Y.H. Mai, *Conformation of lithium-aluminium alloy interphase-layer on lithium metal anode used for solid state batteries*. Electrochim. Acta, 2018. **277**: p. 268-275.
86. Wan, M., S. Kang, L. Wang, H.-W. Lee, G.W. Zheng, Y. Cui, and Y. Sun, *Mechanical rolling formation of interpenetrated lithium metal/lithium tin alloy foil for ultrahigh-rate battery anode*. Nat. Commun., 2020. **11** (1): p. 829.
87. Liang, X., Q. Pang, I.R. Kochetkov, M.S. Sempere, H. Huang, X. Sun, and L.F. Nazar, *A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode*. Nat. Energy, 2017. **2** (9): p. 17119.
88. Grissa, R., V. Fernandez, N. Fairley, J. Hamon, N. Stephant, J. Rolland, R. Bouchet, M. Lecuyer, M. Deschamps, D. Guyomard, and P. Moreau, *XPS and SEM-EDX study of electrolyte nature effect on Li electrode in lithium metal batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2018. **1** (10): p. 5694-5702.
89. Li, Q., B. Quan, W. Li, J. Lu, J. Zheng, X. Yu, J. Li, and H. Li, *Electro-plating and stripping behavior on lithium metal electrode with ordered three-dimensional structure*. Nano Energy, 2018. **45**: p. 463-470.
90. Wood, K.N. and G. Teeter, *XPS on Li-battery-related compounds: Analysis of inorganic SEI phases and a methodology for charge correction*. Acs Applied Energy Materials, 2018. **1** (9): p. 4493-4504.
91. Kang, T., J. Zhao, F. Guo, L. Zheng, Y. Mao, C. Wang, Y. Zhao, J. Zhu, Y. Qiu, Y. Shen, and L. Chen, *Dendrite-free lithium anodes enabled by a commonly used copper antirusting agent*. ACS applied materials & interfaces, 2020. **12** (7): p. 8168-8175.
92. Liu, S., Q.Q. Zhao, X.Y. Zhang, J.Y. Liu, L. Dai, L. Wang, and J.Y. Luo, *A high rate and long cycling life lithium metal anode with a self-repairing alloy coating*. J. Mater. Chem. A, 2020. **8** (34): p. 17415-17419.
93. Armand, M.B., *Polymer electrolytes*. Annual Review of Materials Science, 1986. **16** (1): p. 245-261.
94. Fauteux, D., A. Massucco, M. McLin, M. Vanburen, and J. Shi, *Lithium polymer electrolyte rechargeable battery*. Electrochim. Acta, 1995. **40** (13-14): p. 2185-2190.
95. Mindemark, J., M.J. Lacey, T. Bowden, and D. Brandell, *Beyond PEO-alternative host materials for Li⁺conducting solid polymer electrolytes*. Prog. Polym. Sci., 2018. **81**: p. 114-143.

Chapitre 2. Méthodes expérimentales

Le présent chapitre abordera d'abord la méthodologie de modification d'interface des feuilles de lithium métal par des dépôts protecteurs. Ensuite, les méthodes expérimentales ayant permis de caractériser les différentes feuilles de lithium utilisées et les cellules assemblées à partir de ces feuilles seront décrites.

Une caractérisation des feuilles de lithium utilisées et de l'interface lithium métal/électrolyte polymère est d'abord nécessaire. Une analyse « *bulk* » et principalement surfacique des électrodes négatives de lithium métal a donc été mise en place. Il a été démontré que la morphologie et les espèces chimiques en surface des électrodes négatives de lithium influencent leurs performances électrochimiques, incluant la durée de vie, la polarisation et l'impédance. Il est donc nécessaire de connaître en détail les particularités propres à l'électrode négative de lithium métal afin d'interpréter objectivement les résultats de la littérature. L'entreposage en lui-même des feuilles de lithium peut mener au développement de composés indésirables, tels le LiOH, le LiCO₃ et le Li₃N, à leurs surfaces. Les diverses méthodes de caractérisation, dont il sera question à la suite de ce présent chapitre, ont pour but de dresser un portrait réaliste du comportement global de l'électrode de lithium métal utilisée.

2.1. Modification d'interface des feuilles de lithium

Compte tenu du fait que la croissance dendritique et de mousse de lithium limite l'utilisation de l'électrode négative de lithium métal en batterie, trois types de dépôts protecteurs ont été testés. Ces derniers ont servi à en observer l'impact de la modification de surface sur le temps de vie, la polarisation et l'impédance de cellules symétriques avec un électrolyte polymère solide (SPE) LiX|SPE|XLi (X = dépôt protecteur).

Les dépôts protecteurs ayant été effectués sont les suivants : aluminium (Al), or (Au) et fluorure de lithium (LiF). Chaque type de dépôt a été spécifiquement choisi afin de répondre à différents critères. L'aluminium a été utilisé comme dépôt en raison de son caractère abordable. Plus précisément le dépôt d'aluminium et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sont utilisés dans la littérature avec des électrolytes liquides organiques afin d'améliorer le temps de vie des batteries[1, 2]. Le dépôt d'or a, quant à lui, été testé sur la base de plusieurs articles scientifiques qui en ont rapporté l'utilisation avec les électrolytes solides et fait état d'une diminution de l'impédance des batteries et une d'amélioration de la mouillabilité lithium métal/électrolyte[3-5]. Finalement, le LiF a été étudié, car ce composé est présent dans la SEI du lithium lorsqu'aucun dépôt protecteur n'est appliqué. Cette caractéristique assure donc la stabilité du dépôt avec l'anode de lithium et l'électrolyte utilisé[6, 7].

Afin d'en assurer l'uniformité, tous les dépôts ont été effectués de manière identique. Le dépôt en phase vapeur (PVD) a été effectuée avec un instrument EvoVac de Angström Engineering, sous vide, à une pression d'au plus $3,50 \times 10^{-7}$ Torr, le tout dans une boîte à gants sous atmosphère d'azote (laboratoire de Pr. Clara Santato, Pavillon J.-Armand-Bombardier). Ce moyen de dépôt est utilisé afin de déposer des couches atomiques de tous types de composés inorganiques et de certains composés organiques[8]. En utilisant ce procédé, l'épaisseur des couches peut varier de quelques nanomètres à quelques microns[9]. La phase vapeur des divers composés est obtenue en chauffant ces derniers. Afin d'éviter de chauffer le substrat, il est nécessaire d'évaporer à des pressions d'au plus 10^{-4} Torr, puisque la température d'évaporation des composés diminue à pression réduite. Le substrat est en rotation afin que le dépôt soit le plus uniforme possible[9] et la vitesse de dépôt a été optimisée afin d'obtenir une surface la moins rugueuse possible. Tous les dépôts ont été effectués avec une vitesse de dépôt de $1,50 \text{ Å.s}^{-1}$ et une rotation de 50 tours par minute (TPM). L'épaisseur visée était de 20 nm, mais l'épaisseur réelle obtenue était de $20,5 \pm 5 \text{ nm}$, mesurée à l'aide d'une microbalance à l'intérieur du système de dépôt.

Quoique trois dépôts distincts aient été produits et caractérisés, ces derniers ne seront pas inclus dans l'article scientifique, car leur performance était inférieure aux feuilles de lithium sans dépôt. Les résultats obtenus seront présentés au chapitre 4, afin d'illustrer le travail complété au cours de ce projet de recherche sur les dépôts protecteurs.

2.2. Caractérisation des feuilles de lithium métal

La surface de contact lithium métal/électrolyte influence plusieurs caractéristiques d'une batterie, incluant sa résistance et sa polarisation[10]. De plus, l'analyse de la composition chimique surfacique et « *bulk* » est nécessaire, afin de comprendre l'impact des interactions chimiques sur la viabilité électrochimique de feuilles de lithium métal. Plusieurs techniques ont donc été utilisées afin de caractériser la surface des feuilles de lithium, l'interface lithium métal/électrolyte des cellules après cyclage (post-mortem) et la composition chimique des feuilles de lithium.

2.2.1. PeakForce-TUNA

Le PeakForce-TUNA a été utilisé en premier lieu pour caractériser la morphologie des différentes feuilles de lithium métal utilisées[11]. Afin d'éviter la dégradation de ces dernières, l'appareil PeakForce-TUNA était à l'intérieur d'une boîte à gant sous atmosphère d'argon avec 10-20 ppm d'oxygène et 1-6 ppm d'eau.

Les fondements de cette technologie reposent sur la microscopie à force atomique (AFM). Plus précisément, le PeakForce-Tuna fonctionne selon le mode PeakForce Tapping, lequel consiste en la sonde AFM qui profile la surface par un contact intermittent. Ce mode opératoire permet d'imager de façon tridimensionnelle (3D) la surface de divers substrats[11]. Les mouvements oscillants de la sonde sont assurés par un système de positionnement 3D de très haute précision : le scanner piézoélectrique. Les variations

topographiques en surface sont captées et traduites par des variations de hauteur d'un laser focalisé sur la sonde, qui est par la suite réfléchi dans un détecteur sensible à la position (PSD)[12], tel qu'illustré à la **figure 2.1 a**[11]. Une force d'interaction de l'ordre de quelque nano Newton (nN) est mesurée entre la sonde et la surface, celle-ci est utilisée comme « *setpoint* » tout au long du scan. Pour chaque point de contact entre la sonde et la surface (pixel), la force d'interaction est maintenue de façon constante à travers une boucle de rétroaction qui induit un mouvement compensatoire (de rapprochement ou d'éloignement) du scanner piézoélectrique. Ainsi, pixel par pixel, la sonde profile la surface pour constituer une image topographique. Les aires imagées à l'aide de l'AFM peuvent varier d'environ 10 000 nm² (100 nm x 100 nm) à environ 10 000 μm² (100 μm x 100 μm), selon l'appareil utilisé et le type d'échantillon imagé[12]. En raison de la ductilité et de la fragilité des feuilles de lithium, l'AFM classique, en contact constant avec l'échantillon, a été remplacée par le PeakForce qui offre un contact plus délicat et un meilleur contrôle sur la force d'interaction (sonde–surface).

Ces deux technologies se distinguent d'abord par le type de microlevier utilisé. Dans la technologie Peakforce-TUNA, afin d'obtenir des mesures de conductivité, la pointe du microlevier est recouverte d'un matériau conducteur. Ce dernier est fragile et s'use rapidement, ce qui rend nécessaire un mode de contact plus délicat avec l'échantillon qu'en AFM classique. En appliquant un potentiel à la pointe et une mise à terre de la surface de l'échantillon, il devient possible de mesurer un courant pour chaque point de contact entre la sonde et l'échantillon. Ceci donne lieu à une cartographie de la conductivité de la surface corrélée à sa topographie.

Tel que souligné précédemment, dans la technologie PeakForce-TUNA, le microlevier n'est pas en contact continu avec la surface durant le déplacement dans le plan x,y. Lors du « PeakForceTapping » le piezo poinçonne le micro levier en mesurant une courbe de force contre la distance pour chaque point de contact (pixel) [11]. Cette méthode d'opération a pour effet de minimiser les forces latérales susceptibles d'occasionner la

dégradation de l'échantillon ou du microlevier, d'éviter d'entraîner des particules à la surface de l'échantillon et de minimiser l'usure du micro-levier[11]. Chaque courbe de force contre la distance mesurée est ensuite traitée et décortiquée par le logiciel afin d'y extraire la topographie, le module de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT), l'adhésion, la dissipation, la déformation et la conductivité[11]. Il est possible de distinguer ces courbes en cinq sections distinctes, telles qu'illustrées à la courbe du milieu de la **Figure 2.1 b**. La courbe du haut représente la position en z du microlevier, le point le plus bas représentant le point où le microlevier est le plus près de l'échantillon. La courbe du milieu est séparée en cinq sections distinctes et illustre la relation de la force ressentie par le microlevier en fonction du temps. La section **A** représente l'approche du microlevier de l'échantillon. Aucune force n'est initialement ressentie par le microlevier, mais suite à l'approche de l'échantillon, une attraction est ressentie en raison des forces attractives (Van Der Waals), ce qui induit une force négative et mène au point **B**. La force augmente ensuite jusqu'à sa valeur maximale à l'atteinte de la position la plus rapprochée de l'échantillon au point **C**. Ce point est le « peak force ». La pointe commence ensuite à s'éloigner de l'échantillon, entraînant une diminution de la force ressentie jusqu'à son minimum (point **D**). C'est à ce moment que la pointe n'est plus en contact avec l'échantillon. Une fois la pointe complètement retirée de l'échantillon, la force mesurée sur celle-ci redevient pratiquement nulle (point **E**). Ce cycle complet de mesure dure environ 1 ms, considérant que la fréquence d'oscillation de la pointe est de l'ordre de 1 kHz[11].

Quoique que plusieurs données peuvent être extraites des mesures de PeakForce-TUNA, seulement les mesures de topographie et de courant ont été utilisées pour les fins du présent mémoire.

La mesure de topographie a été utilisée afin de caractériser la rugosité de la surface des diverses feuilles de lithium étudiés. La caractérisation de chaque feuille a été effectuée

sur une surface de $2\,500\ \mu\text{m}^2$, à l'exception de la feuille de lithium industriel de haute rugosité (HRF), pour lequel une surface de $400\ \mu\text{m}^2$ seulement a pu être imagée.

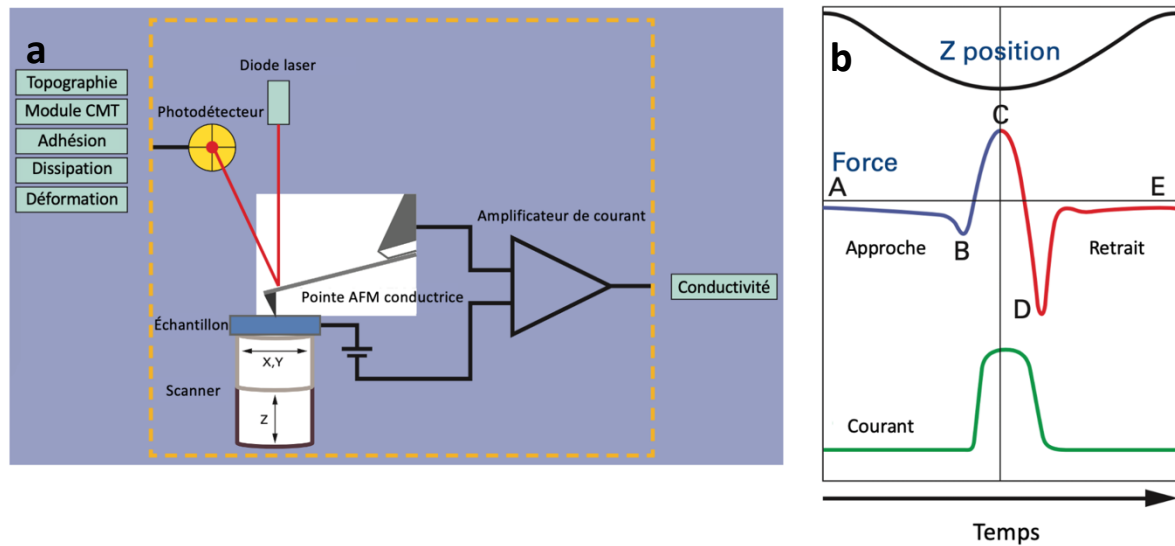


Figure 2.1. Représentation de a) Schéma du montage d'un appareil PeakForce-TUNA et b) I. courbe de la position en z du microlevier en fonction du temps, II. courbe de la force ressentie par le microlevier en fonction du temps et III. mesure du courant en fonction du temps (reproduit avec la permission de [11]).

La topographie est une des particularités des plus importantes à connaître lors de la caractérisation physique des feuilles de lithium utilisées. En effet, une topographie plane permet d'obtenir un meilleur contact et une meilleure adhérence avec l'électrolyte et favorise l'uniformité lors du mécanisme de plaquage/dépôt de lithium, minimisant ainsi, la croissance dendritique et maximisant la vie des batteries.

2.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée afin d'obtenir des images de haute résolution des diverses feuilles de lithium étudiées et de coupes post-mortem des cellules cyclées utilisées afin d'analyser l'interface après cyclage. Un exemple d'image de dendrites de lithium post-mortem est illustré à la **figure 2.2**. Compte tenu de

l'épaisseur des cellules d'environ 110 μm , la MEB s'est imposée comme étant la meilleure façon d'observer l'interface lithium métal/polymère.

La MEB est analogue à la microscopie optique (MO). Alors que la MO utilise la réflexion de photons afin d'imager un échantillon, la MEB utilise un faisceau d'électrons afin d'imager des échantillons. Ce faisceau d'électrons était précédemment obtenu en chauffant divers matériaux, tel un fil de tungstène, mais les appareils modernes utilisent désormais des pistolets à émission électronique de champ froid (FEG). À l'instar du fil de tungstène, le FEG utilise un crystal simple de tungstène avec une pointe en forme d'aiguille. Une différence de potentiel est appliquée à la pointe afin d'émettre des électrons et ces derniers sont ensuite accélérés par un deuxième système appliquant une différence de potentiel supérieure ou égale à 100 kV. Le FEG présente plusieurs avantages en comparaison avec le fil de tungstène. Le temps de vie de la source peut atteindre 10 000 heures, la luminosité des images obtenues est jusqu'à trois ordres de grandeurs plus élevée et le ratio signal/bruit et la résolution spatiale sont améliorés[13]. L'énergie des électrons peut être modulée entre 0,1 et 30 keV en variant l'accélération de ces derniers en fonction de l'échantillon à analyser. Lorsque le faisceau entre en contact avec l'échantillon, il y a une rétrodiffusion d'électrons du faisceau et l'émission d'électrons secondaires. Les électrons rétrodiffusés varient peu en énergie du faisceau électronique, alors que les électrons secondaires sont de faible énergie et proviennent de la couche externe des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont ensuite détectés par un détecteur Everhart-Thornley (ET) et l'analyse de ces électrons permet d'établir le contraste de l'image provenant, entre autres, d'effets liés à la topographie, d'effets chimiques et d'effets liés à la structure de l'échantillon[14]. La structure générale d'un appareil de MEB est illustrée à la **figure 2.3**[15]. La MEB peut désormais être utilisée pour grossir des échantillons jusqu'à 500 000x et atteindre des résolutions de l'ordre de 10^{-9} m[14].

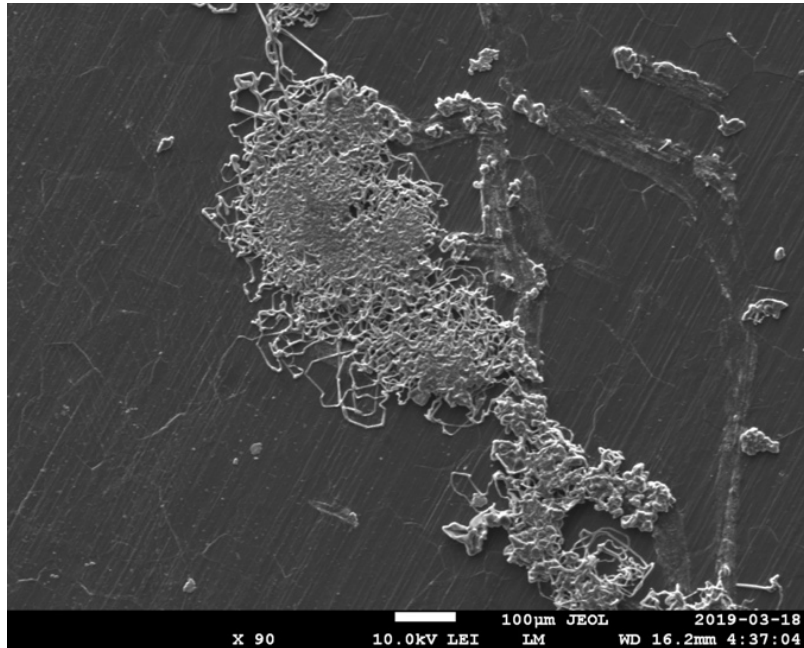


Figure 2.2. Illustration de dendrite de lithium à la surface d’une électrode négative de lithium (A. Storelli Martineau, photo personnelle, 18 mars 2019).

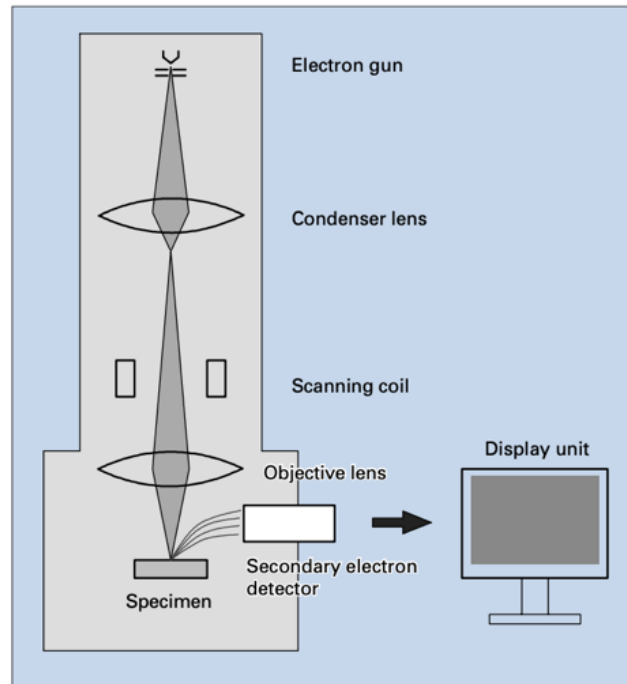


Figure 2.3. Schématisation d’un appareil de MEB (reproduit avec la permission de [15]).

Les images de MEB ont été obtenues avec un MEB de table Hitachi TM1000 (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan).

2.2.3. Spectroscopie d'énergie dispersive de rayon X (EDX)

L'EDX a été utilisée afin de cartographier les éléments présents sur les images de MEB permettant l'identification précise de l'électrolyte polymère et des électrodes des batteries étudiées. Cette technique est extrêmement pratique, car elle est couplée à la MEB. Il est donc possible d'imager les échantillons et d'analyser leur composition chimique presque simultanément pour tous les éléments chimiques, à l'exception de l'hydrogène (H), de l'hélium (He) et du lithium[16]. En outre, bien que le bore (B), le carbone (C), l'azote (N) et l'oxygène (O) puissent être analysés par EDX, la précision des mesures obtenues pour ceux-ci est faible, car ces éléments sont légers.

Concrètement, l'EDX bombarde un échantillon d'un faisceau d'électrons engendrant des rayons X. Cette interaction entraîne la perte d'un électron de cœur d'un élément, créant un trou qui est simultanément remplacé par un électron sur une couche supérieure. En passant d'un niveau énergétique supérieur à inférieur, de l'énergie est dégagée sous forme de rayon X spécifique à chaque élément[16]. Comme chaque élément possède une structure électronique unique, les raies d'énergies détectées peuvent être associées précisément à chaque élément présent sur l'échantillon. Ces rayons X sont habituellement détectés avec un détecteur composé d'un cristal de Si(Li) (lithium-drifted silicon)[16]. Leur absorption par le détecteur est convertie en voltage et chaque valeur de voltage est associée à un rayon X d'élément précis[17]. Un logiciel permet ensuite d'imager une surface et d'identifier les composantes chimiques présentes.

Alors que tous les éléments chimiques présents sur l'échantillon émettent des rayons X caractéristiques, l'un des avantages de l'EDX est qu'elle permet de filtrer les résultats obtenus pour n'afficher que les éléments d'intérêts. Cette sélectivité a été utilisée afin de

suivre le comportement des divers dépôts au cours des cyclages[17]. Afin de comprendre la performance de dépôts en tant que couche protectrice, il est primordial d'être en mesure de comprendre et de pouvoir en suivre la réactivité et les modifications microstructurales suivant différents types de cyclages. De plus, la surface des différentes feuilles de lithium a été observée afin d'analyser la composition chimique de ces dernières.

2.2.4. Spectroscopie photoélectronique de rayons X (XPS)

La XPS a été utilisée afin de comparer la composition élémentaire de différentes feuilles de lithium. Cette technique permet l'analyse des composés surfaciques d'une profondeur de 1 à 10 nm[18].

La XPS est une technique de spectroscopie utilisant des rayons X de basse énergie (environ 1,5 keV). L'échantillon à analyser est irradié de ces rayons X de basse énergie, ce qui a pour effet d'éjecter des électrons des éléments présents en surface. Ces électrons sont ensuite dirigés vers un détecteur où leur énergie cinétique est mesurée. Cette valeur permet de déterminer plusieurs informations. L'énergie cinétique des électrons émise dépend de deux facteurs principaux : l'énergie des rayons X utilisés pour irradier l'échantillon et l'énergie de liaison (*binding energy*) de l'électron dans son milieu ou, en d'autres mots, l'énergie nécessaire pour retirer l'électron de son milieu. Avec la valeur d'énergie de liaison, il est possible de déterminer le degré d'oxydation des éléments permettant de déterminer les composés présents. Un logiciel de traitement est donc en mesure de convertir les énergies cinétiques en trois informations principales : l'élément ayant émis l'électron, le niveau d'énergie sur lequel se trouvait l'électron avant d'être éjecté et l'environnement chimique dans lequel l'élément se trouvait. Plus précisément, la déconvolution des pics propres à chaque élément dans le spectre XPS permet d'identifier les espèces élémentaires en surface et leurs proportions[18] et cette dernière a été effectuée en divisant chaque spectre en pic individuel Gaussien-Lorentzien.

Dans le contexte du présent projet de recherche, la XPS a plus précisément été utilisée afin de s'assurer que les surfaces des feuilles de natures différentes soient chimiquement semblables. La comparaison de pics provenant de différente mesure en XPS n'est pas représentative, car tous les électrons émis lors d'une mesure ne sont pas nécessairement captés par l'appareil et l'efficacité de mesure d'électron dépend, entre autres, de leur énergie cinétique. Afin d'établir que les échantillons analysés étaient semblables, les concentrations en pourcentage atomique ont été utilisées. Cette mesure correspond au ratio de l'intensité de chaque pic sur l'intensité totale des électrons de la mesure et représente la façon la plus appropriée pour comparer des mesures de XPS pour différents échantillons[19].

2.2.5. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

La technique d'ICP-MS a été utilisée dans cette recherche afin d'obtenir un aperçu de la composition élémentaire « *bulk* » des feuilles de lithium. Alors que la XPS fournit principalement des informations sur la composition chimique de surface[18], l'ICP-MS est en mesure de donner la composition complète des feuilles utilisées[20]. Cette technique a permis d'établir un standard quant à la composition chimique de base des feuilles de lithium et de s'assurer qu'aucun contaminant pouvant favoriser la croissance dendritique ou amputer les performances électrochimiques n'était présent en trop grande quantité. Sachant que les programmes de cyclage utilisés dans ce projet de recherche consomment tout le lithium dans le cas des feuilles de lithium de basse rugosité et la majorité du lithium dans le cas des feuilles de lithium de haute rugosité, présent à chaque cycle de charge ou de décharge, il était nécessaire de connaître la composition « *bulk* » des feuilles de lithium.

Le fonctionnement à la base de la ICP-MS peut être divisé en cinq étapes. L'échantillon doit premièrement être solubilisé. Plus précisément, les feuilles de lithium ont été

solubilisées dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl). L'utilisation d'une solution acide est préférée à une solution basique, puisque cette dernière aurait pour effet d'oxyder les éléments solubilisés. Ensuite, l'échantillon est introduit dans l'appareil d'ICP-MS et est nébulisé sous forme de vapeur afin d'obtenir de très fines gouttelettes de l'échantillon à analyser. Ses gouttelettes passent ensuite dans un plasma d'argon et les éléments présents sont transformés en ions monochargés en relâchant un électron. Tel que précédemment mentionné, le plasma est créé à partir d'argon dans la torche ICP et atteint des températures avoisinant les 6 000 °C. Lorsque les gouttelettes d'échantillons voyagent à travers le plasma, elles sont vaporisées et les éléments sous forme gazeuse absorbent un excédent d'énergie du plasma, ce qui leur fait perdre un électron et leur confère une charge positive. Ces ions passent ensuite dans un analyseur, tel un quadropôle, et sont ainsi séparés en fonction de leur ratio masse sur charge (m/z), avant d'être finalement détectés afin de connaître leur abondance. Un spectre de masse finalement obtenu permet de déterminer l'abondance de chaque élément et des isotopes présents[20].

2.3. Caractérisation électrochimique

Au cours de ce projet de recherche, les méthodes scientifiques de caractérisation utilisées ont été adaptées afin d'illustrer un portrait réaliste du comportement de l'électrode négative de lithium métal. Les programmes de cyclage galvanostatique utilisés ont été spécifiquement conçus afin de reproduire des conditions réalistes auxquelles nos systèmes pourraient être confrontés dans le cadre d'une utilisation régulière dans la vie réelle, avec des densités de courants auxquelles sont soumises les batteries modernes (0,130 et 0,650 mA/cm²). Les quantités de charge utilisées consomment plus de 70 % du lithium de l'électrode négative de lithium métal permettant d'observer les impacts de variation de volume de l'électrode et le vieillissement des cellules a été mesuré sur une période de minimum 60 jours afin d'avoir une idée concrète de l'impact de l'interaction lithium métal/électrolyte polymère.

2.3.1. PeakForce-TUNA

Tel que souligné à la section 2.2.1, le PeakForce-TUNA permet de mesurer simultanément la topographie, le module DMT, l'adhésion, la dissipation, la déformation et la conductivité[11]. Pour les fins de la présente étude, la topographie a été utilisée comme caractérisation physique de la surface, alors que la conductivité des feuilles de lithium a été utilisée en tant que caractérisation électrochimique. Compte tenu que les dendrites peuvent croître à des endroits spécifiques et qu'elles sont guidées, entre autres, par la conductivité ou la résistance locale, il importe d'analyser la conductivité électronique des diverses feuilles de lithium. De plus, les dépôts ont été élaborés pour agir comme film protecteur[2, 21]. Il était donc nécessaire de s'assurer, d'une part, que les dépôts soient uniformes d'un point de vue de leur conductivité, et d'autre part, qu'ils offrent de meilleures conductivités que les films de lithium sans dépôts.

Le principe de fonctionnement de mesure de conductivité est basé sur la loi d'Ohm (équation 2), où U est le potentiel, R la résistance et I le courant[22].

$$U = RI \quad (2.1)$$

Une différence de potentiel U (*DC-bias*) est appliquée entre la pointe du microlevier et l'échantillon, puis tout au long de la mesure de contact de la pointe avec l'échantillon à analyser, le module TUNA de l'AFM agit comme amplificateur de courant et mesure le courant passant à travers l'échantillon. Tel qu'illustré à la **figure 2.1 b**, la valeur de courant obtenue pour chaque pixel mesuré correspond à la moyenne du courant de l'approche de la pointe de l'échantillon jusqu'au retrait de la pointe de l'échantillon[11]. Les mesures obtenues cartographient le courant mesuré sur toute la surface étudiée en fonction de la différence de potentiel appliquée. Ces données se sont avérées indispensables pour la comparaison entre la conductivité de surface de chaque feuille de lithium étudiés.

2.3.2. Cyclage Galvanostatique

Le cyclage galvanostatique a été utilisé au cours de cette recherche afin d'illustrer et de mesurer les performances électrochimiques des diverses feuilles de lithium à l'étude. Toutes les cellules testées étaient symétriques (Li | SPE | Li) et montées en Swagelock, tel qu'illustré à la **figure 2.4**.

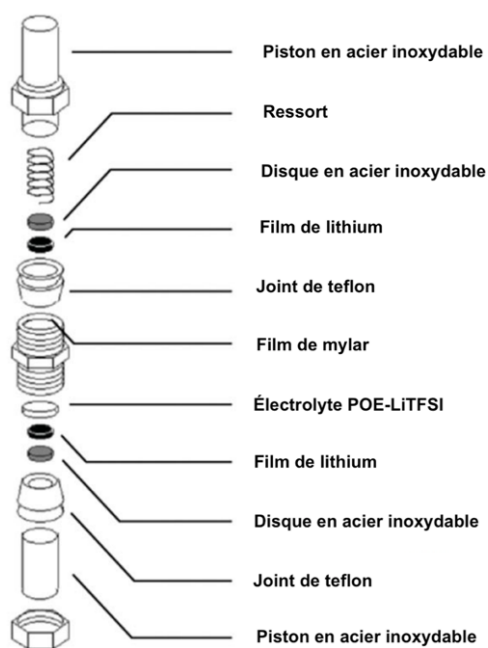


Figure 2.4. Montage général d'une cellule en Swagelock (reproduit et adapté avec la permission de [23]).

Le cyclage galvanostatique consiste à appliquer un courant constant choisi pour permettre la mesure d'une courbe du potentiel en fonction du temps, le tout étant basé sur la relation entre le courant et le potentiel dans un système électrochimique. Cette relation repose sur le transfert de charge et sur le phénomène de diffusion qui s'exprime en fonction des concentrations de réactifs à la surface des électrodes[22]. Ces mesures permettent de tracer les courbes de charge et de décharge de la cellule. Plus précisément, il est nécessaire de parler de densité de courant (J). En connaissant l'aire de la surface géométrique des électrodes de lithium cyclées, le courant appliqué est ajusté afin d'obtenir une densité de courant précise en mA/cm^2 . Cet ajustement fonctionne pour les

électrodes de lithium, mais est plus difficilement applicable aux électrodes composites poreuses. Ce courant est appliqué pour un temps précis, afin d'atteindre une charge cible de $1,30 \text{ mAh/cm}^2$ correspondant à la capacité de l'électrode positive adapté au lithium. En se basant sur l'électrode positive de phosphate de fer lithié (LFP) possédant une capacité de 170 mAh/g , une fois cette charge atteinte, la même densité de courant, mais de signe inverse, est appliquée pour une période de temps identique. La valeur du courant peut aussi être inversée lorsque le potentiel mesuré atteint une limite déterminée dans le programme de cyclage. Cette limite (*cutoff*) assure la protection de la cellule. Les deux étapes mentionnées précédemment peuvent être respectivement désignées « charge » et « décharge », et la combinaison de ces étapes constitue un cycle de charge/décharge complet[22]. Pour fins de précision, la charge de la batterie correspond au plaquage de lithium et la décharge correspond à une extraction de lithium. Ce processus est ensuite répété jusqu'à ce que la cellule soit arrêtée ou court-circuite.

Lors du cyclage galvanostatique, deux éléments principaux sont observés : le nombre de cycles de charge/décharge effectués par la cellule et l'évolution de la valeur de potentiel atteinte lors des cycles de charge/décharge. Le nombre de cycles effectués permet de déterminer la durée de vie de la cellule. En effet, afin de réduire l'empreinte écologique de la production de batteries, ces dernières doivent spécifiquement être en mesure d'effectuer des milliers de cycles de charge/décharge avant d'avoir atteint la fin de leur vie utile.

Le deuxième facteur observé dans les courbes de cyclage galvanostatique est le potentiel mesuré. Dans un système réel, la valeur de potentiel ne peut être mesurée seulement avec la loi d'Ohm (équation 2.1), car cette dernière est trop simpliste et ignore plusieurs réactions chimiques se produisant à l'intérieur du système. Étant donné que la densité du courant appliqué aux cellules est stable et constante, le voltage mesuré dépend principalement de trois facteurs : le potentiel de l'électrode, la résistance interne du système et des surtensions d'activation, ohmique et de concentration. Le voltage mesuré

fournit donc plusieurs informations relatives aux phénomènes se produisant dans la cellule étudiée. Plus précisément, le potentiel est influencé par les propriétés de l'électrolyte, (par exemple, son épaisseur), les gradients de concentration de réactifs à la surface des électrodes et dans l'électrolyte influencés par l'imposition d'un champ électrique, et la nature de la SEI à la surface de l'électrode. Sachant que ce projet de recherche porte entre autres sur l'optimisation de la surface de l'anode de lithium métal, le suivi de l'évolution du voltage mesuré permet de confirmer la stabilité de l'anode de lithium. Une valeur de voltage stable et constante indique une stabilité de la surface des électrodes[24, 25]. L'évolution généralement observée montre l'augmentation graduelle du voltage en fonction du nombre de cycles effectués, tel qu'illustré à la **figure 2.5**. Cette augmentation de voltage, dans le cadre du présent projet utilisant des électrodes de lithium métal, est attribuable à l'évolution de la SEI entre-autres causée par la croissance dendritique et la production de lithium mort rendant plus difficile la diffusion des ions à travers cette couche et augmentant la résistance du système. Une augmentation des valeurs de voltages mène habituellement aux court-circuits des cellules caractérisés par une baisse soudaine et marquée des valeurs de voltage. Ces observations seront corrélées à l'aide des données de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) étayées au prochain chapitre du présent mémoire.

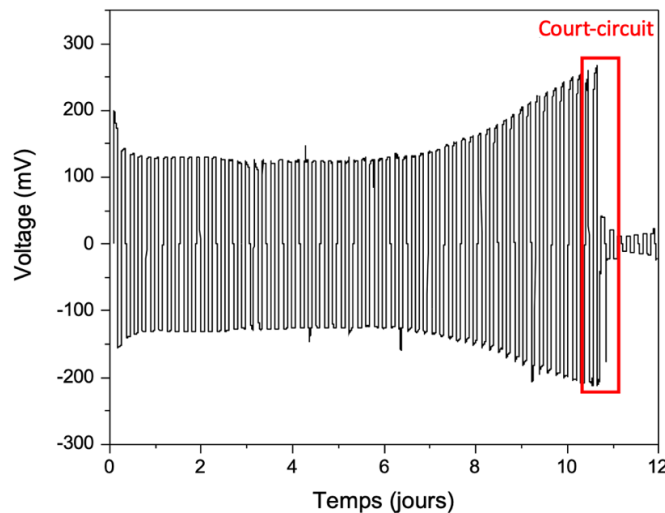


Figure 2.5. Cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique Lithium | électrolyte SPE | Lithium à une densité de courant appliqué de $0,650 \text{ mA.cm}^{-2}$.

Différents protocoles de cyclages ont été utilisés afin d'illustrer les performances électrochimiques des feuilles de lithium à différentes densités de courant. La combinaison de la valeur de polarisation et de la forme des plateaux de cyclages peut fournir plusieurs informations sur la diffusion des ions de lithium et la réaction de ces derniers avec le film protecteur. Compte tenu que la résistance d'un système parfait demeure constante, il était attendu qu'à une densité de courant constante, le voltage mesuré demeurerait constant[22]. Toutefois, en raison de divers phénomènes responsables de l'altération des feuilles de lithium, incluant notamment la croissance dendritique, la SEI et les changements de surfaces, la polarisation a augmenté avec le nombre de cycles appliqués[7]. Tel que détaillé au sous-chapitre 1.4.2, l'interaction lithium métal/électrolyte polymère provoque la formation d'une SEI. Tant la composition que l'état physique de cette dernière varient en fonction du type de surface en contact avec l'électrolyte. Le cyclage galvanostatique permet donc d'établir la viabilité des systèmes électrochimiques étudiés et de suivre l'évolution de la surface de l'électrode négative de lithium (dendrites, lithium mort, etc) en analysant et en comparant la polarisation des divers systèmes. De plus, le profil des plateaux de cyclages en fonction des densités de courants peut être analysé afin d'évaluer l'influence des gradients de concentration dans l'électrolyte. L'objectif visé consistait à trouver des feuilles de lithium capables d'effectuer le plus de cycles possibles avec une faible polarisation constante caractéristique d'une interface lithium métal/électrolyte stable et peu résistante. Comme la SEI est fréquemment problématique en raison de l'importante baisse d'EC qu'elle provoque, les solutions envisagées visaient principalement à minimiser cette dernière.

2.3.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Le concept d'impédance (Z) a été élaboré afin de pallier les déficiences du concept de résistance énoncé dans la loi d'Ohm. La résistance correspond à la capacité d'un circuit à résister au flux de courant électrique et est mesurée par le ratio du potentiel sur le courant appliqué. Ce concept n'est toutefois applicable qu'à un résistor idéal[26].

Les systèmes étudiés, beaucoup plus complexes qu'un résistor idéal, nécessitent donc l'apport du concept d'impédance afin de caractériser adéquatement leur résistance. Plus précisément, l'EIS a été utilisée afin de mesurer l'évolution de l'impédance de systèmes à l'étude suite à leur vieillissement. Comme tous les cyclages ont été effectués à 80 °C, les cellules en vieillissement ont été maintenues dans un four à 80 °C pour une période de 50 à 80 jours et l'impédance de ces dernières a été mesurée à chaque cycle de deux jours. Cette étude était nécessaire afin de suivre l'évolution des interactions à l'interface lithium/polymère et de déterminer quelles feuilles de lithium, avec ou sans dépôt, présentaient l'impédance et l'augmentation d'impédance la plus faible suite à la formation de SEI résultant de l'interaction lithium/électrolyte.

Fondamentalement, l'EIS consiste à appliquer un courant alternatif (AC) et à mesurer le courant de la cellule en fonction de la fréquence du potentiel appliqué variant de l'ordre des MHz à l'ordre des mHz. Plus précisément, l'impédance correspond au calcul du ratio du potentiel et du courant, en incluant le déphasage des ondes sinusoïdales du courant mesuré par rapport à celle du potentiel appliqué[26]. Le potentiel appliqué (équation 2.2) est représenté sous forme d'une courbe sinusoïdale, où E_t est le potentiel au temps t , E_0 l'amplitude du signal, ω la fréquence radiale et t le temps. Le courant peut aussi être représenté par une courbe sinusoïdale (équation 2.3) avec un décalage par rapport à la courbe de potentiel, où I_t est le courant au temps t et ϕ le décalage par rapport à la courbe de potentiel[26], tel qu'illustré à la **figure 2.6**[27].

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2.2)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (2.3)$$

Ainsi à l'aide des équations 3 et 4 l'impédance peut être calculée (équation 2.4) à partir du concept de la Loi de Ohm[26].

$$Z = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.4)$$

En appliquant la relation d'Euler (équation 2.5), où i est le nombre imaginaire, l'impédance peut être réécrite sous forme d'un nombre complexe (équation 2.6) [26].

$$\exp(i\phi) = \cos\phi + i\sin\phi \quad (2.5)$$

$$Z(\omega) = Z_0(\cos\phi + i\sin\phi) \quad (2.6)$$

Sous cette forme, l'impédance est constituée d'une composante réelle et d'une composante imaginaire. Les données d'impédance sont donc habituellement représentées sur une courbe de Nyquist correspondant à la partie imaginaire en fonction de la partie réelle[26].

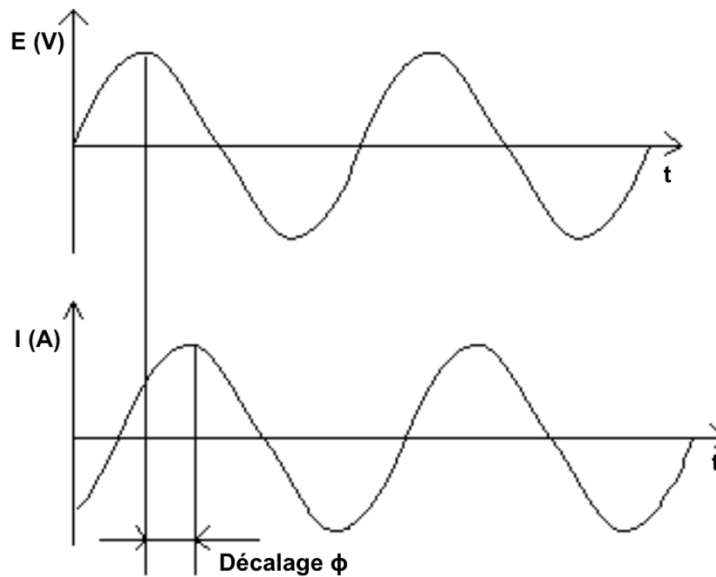


Figure 2.6. Représentation schématique du potentiel imposé et du courant mesuré (reproduit avec la permission de [27]).

Les courbes de Nyquist sont à leur tour habituellement modélisées à l'aide de l'élaboration d'un circuit équivalent propre à chaque système. Plus précisément, les éléments du circuit-équivalent sont choisis afin de soutenir la forme des courbes du diagrammes de Nyquist. R. Bouchet et coll. ont d'ailleurs proposé un circuit équivalent pour une cellule Li | POE-LiTFSI | Li illustré à la **figure 2.7 a** [28]. Ce circuit équivalent propose un circuit électrique expliquant l'impédance mesurée. Chaque portion de la

courbe de Nyquist est mesurée à des fréquences distinctes pouvant être attribuées à des phénomènes électrochimiques spécifiques, tel qu'illustré à la **figure 2.7 b** [28]. Il est important de noter que l'axe des ordonnées présente des valeurs négatives et que chaque point sur la courbe de Nyquist représente une valeur d'impédance à une fréquence précise[26].

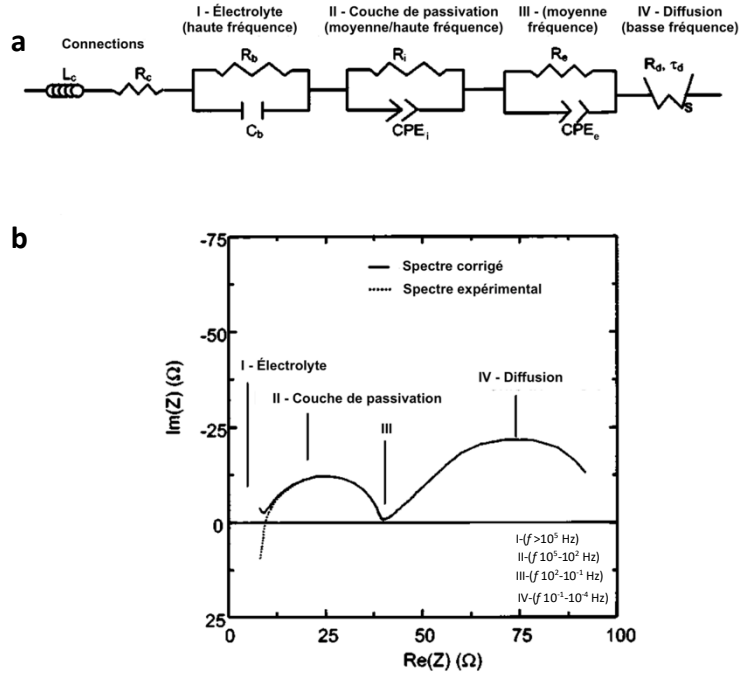


Figure 2.7. a) Circuit équivalent d'un système Lithium | POE-LiTFSI | Lithium et b) courbe de Nyquist classique pour un système Lithium | POE-LiTFSI | Lithium avec les fréquences de mesure (reproduit avec la permission de [28]).

Afin de mieux corréler le circuit équivalent **figure 2.7 a** à la courbe de Nyquist correspondante **figure 2.7 b**, il importe d'en détailler chaque composante. Les deux premières composantes du circuit (L_c et R_c) correspondent respectivement à une inductance et une résistance en série des fils du système utilisés pour prendre les mesures, et à l'environnement au sein duquel se trouve l'appareil. Ces contributions sont retirées du spectre d'impédance afin de ne mesurer que l'impédance du système étudié. Ensuite, l'élément I correspond à une résistance (R_b) en parallèle avec une capacitance

(C_b) et est utilisé pour représenter l'impédance de l'électrolyte. R_b correspond à la résistance de la mobilité ionique des ions de lithium dans l'électrolyte, alors que C_b correspond à la polarisation se formant dans l'électrolyte causée par les gradients de concentrations d'ions formant une double-couche responsable d'accumulation de charge. Ces mesures sont faites à haute fréquence ($f > 10^5$ Hz). Subséquemment, l'élément II mesuré à de moyenne-haute fréquence ($f 10^5$ - 10^2 Hz) est composé d'une résistance (R_i) et d'un élément à phase constante (CPE_i). Cet élément est utilisé pour mesurer l'impédance de la couche de passivation (SEI). Tel que précédemment mentionné, les ions, faces à la couche de passivation, ont deux options : la traverser ou s'accumuler à la surface. La résistance est donc utilisée pour représenter la résistance supplémentaire imposé aux ions de lithium devant traverser la couche de passivation et le CPE_i représente l'accumulation de charge à la surface de la couche de passivation. Cet élément est représenté sur la courbe de Nyquist par un demi-cercle aplati de rayon $R/2$. L'élément III, mesuré à des fréquences moyenne ($f 10^2$ - $0,1$ Hz) est représenté par une résistance (R_e) en parallèle avec un CPE_e . Cet élément est utilisé pour prendre en considération la résistance causée par les impuretés du système. Plus précisément, Bouchet et coll. attribuaient cette contribution à l'impédance causée par les impuretés formées du fait de la présence d'eau dans le système, et formant une couche de passivation supplémentaire de Li_2O . Finalement, l'élément IV du circuit représenté par un « short Warburg », mesuré à de basses fréquences ($f 0,1$ - 10^{-4} Hz), est attribué à la diffusion des ions dans le système complet. Cet élément est représenté par un demi-cercle sur le diagramme de Nyquist, mais ne sera pas présent dans les mesures d'impédances de cette recherche, car celles-ci ont été effectuées à des fréquences de 200 kHz jusqu'à 10^{-1} [28].

Références Chapitre 2

1. Chen, L., J.G. Connell, A.M. Nie, Z.N. Huang, K.R. Zavadil, K.C. Klavetter, Y.F. Yuan, S. Sharifi-Asl, R. Shahbazian-Yassar, J.A. Libera, A.U. Mane, and J.W. Elam, *Lithium metal protected by atomic layer deposition metal oxide for high performance anodes*. J. Mater. Chem. A, 2017. **5** (24): p. 12297-12309.
2. Xu, Y., S. Zhao, G. Zhou, W. Chen, F. Zhou, Z. Rong, Y. Wu, J. Li, J. Guo, and Y. Zhang, *Solubility-dependent protective effects of binary alloys for lithium anode*. ACS Applied Energy Materials, 2020.
3. Kato, A., A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Enhancing utilization of lithium metal electrodes in all-solid-state batteries by interface modification with gold thin films*. J. Power Sources, 2016. **309**: p. 27-32.
4. Golden, M. *New coating developed by Stanford researchers brings lithium metal battery closer to reality*. 2019 14-09-2020]; Available from: <https://news.stanford.edu/2019/08/26/new-coating-brings-lithium-metal-battery-closer-reality/>.
5. Wakasugi, J., H. Munakata, and K. Kanamura, *Effect of gold layer on interface resistance between lithium metal anode and $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2017. **164** (6): p. A1022-A1025.
6. Xu, R., X.Q. Zhang, X.B. Cheng, H.J. Peng, C.Z. Zhao, C. Yan, and J.Q. Huang, *Artificial soft-rigid protective layer for dendrite-free lithium metal anode*. Adv. Funct. Mater., 2018. **28** (8): p. 7.
7. Li, L.L., S.Y. Li, and Y.Y. Lu, *Suppression of dendritic lithium growth in lithium metal-based batteries*. Chem. Commun., 2018. **54** (50): p. 6648-6661.
8. Makhlof, A.S.H. and I. Tiginyanu, *Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications*. 2011: Elsevier Science.
9. Mattox, D.M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. 2014: Elsevier Science.
10. Yue, L.P., J. Ma, J.J. Zhang, J.W. Zhao, S.M. Dong, Z.H. Liu, G.L. Cui, and L.Q. Chen, *All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries*. Energy Storage Mater., 2016. **5**: p. 139-164.
11. Bruker Corporation, *Application Note #132 - Simultaneous electrical and mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce TUNA*. 2011. p. 12.
12. Haugstad, G., *Atomic force microscopy: Understanding basic modes and advanced applications*. 2012: Wiley.
13. Mam, K. *FEG vs. Tungsten source in a scanning electron microscope (SEM): what's the difference?* 2019 20/05/2020]; Available from: <https://blog.phenom-world.com/feg-sem-microscope>.
14. Faerber, J., *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*, ed. IPCMS. 2004, Strasbourg. 53.
15. JEOL Ltd., *Scanning electron microscope a to z*, ed. J.S.A. Technology. Tokyo. p. 32.

16. Bell, D. and A. Garratt-Reed, *Energy dispersive X-ray analysis in the electron microscope*. 2003: Taylor & Francis.
17. Severin, K.P., *Energy dispersive spectrometry of common rock forming minerals*. 2008: Springer Netherlands.
18. Paynter, R., *XPS Theory*, M.e.T. INRS-Énergie, Editor., INRS: Québec. p. 39.
19. CasaXPS *Basic Quantification of XPS Spectra*. 2008. 7.
20. PerkinElmer, *Technical note ICP-mass spectrometry*. p. 8.
21. Shi, Z., M.L. Liu, D. Naik, and J.L. Gole, *Electrochemical properties of Li-Mg alloy electrodes for lithium batteries*. J. Power Sources, 2001. **92** (1-2): p. 70-80.
22. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*. 2015: CreateSpace Independent Publishing Platform.
23. Seid, K.A., J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard, and B. Lestriez, *An in situ multiscale study of ion and electron motion in a lithium-ion battery composite electrode*. Adv. Energy Mater., 2015. **5** (2): p. 10.
24. Chen, K.H., K.N. Wood, E. Kazyak, W.S. LePage, A.L. Davis, A.J. Sanchez, and N.P. Dasgupta, *Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes*. J. Mater. Chem. A, 2017. **5** (23): p. 11671-11681.
25. Bieker, G., M. Winter, and P. Bieker, *Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015. **17** (14): p. 8670-8679.
26. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*. 2018: Wiley.
27. Gamry Instruments. *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*. 04/05/2020]; Available from: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>.
28. Bouchet, R., S. Lascaud, and M. Rosso, *An EIS study of the anode Li/PEO-LiTFSI of a Li polymer battery*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150** (10): p. A1385-A1389.

Chapitre 3. Importance de la morphologie du lithium métal sur le cyclage des batteries lithium métal/polymère

La présente recherche propose une étude de l'interface lithium métal/polymère et met l'accent sur l'importance de la morphologie des électrodes négatives de lithium métal utilisées dans la fabrication de batterie au lithium avec électrolyte polymère. Le présent article propose également une méthode de prétraitement électrochimique de la surface d'électrode négative de lithium métal. Pour ce faire, du lithium commercial (Alfa Aesar) de haute rugosité (HRF) et du lithium industriel de basse rugosité (LRF) ont été utilisés. Chaque type de feuille de lithium a été caractérisé par Peakforce-TUNA et par MEB, XPS et ICP-MS. Enfin, les différentes feuilles de lithium ont été assemblées en cellules symétriques (Li | POE-LiTFSI | Li) et le suivi de l'impédance en fonction du temps et le cyclage galvanostatique à différentes densités de courant ont été effectués. Ces travaux ont permis de mettre en lumière que la morphologie des feuilles de lithium joue un rôle crucial dans la performance électrochimique d'anodes de lithium. Plus précisément, les différents types de lithium cyclaient plus de 100 jours avec une polarisation faible (~ 20 mV) à basse densité de courant ($0,130 \text{ mA/cm}^2$), mais performaient beaucoup moins bien à haute densité de courant ($0,650 \text{ mA/cm}^2$) avec une durée de vie d'environ 10 jours et une polarisation variant entre 75 et 100 mV. Un programme de cyclage galvanostatique hybride fut donc conçu afin de préparer la surface des feuilles de lithium en cellule à basse densité de courant avant de les soumettre à une haute densité de courant. Ce nouveau programme a eu pour effet d'augmenter le temps de vie des cellules de quatre à six fois pour les feuilles de lithium industrielles et commerciales, respectivement, en comparaison aux feuilles de lithium sans prétraitement électrochimique. Ces résultats furent corrélés avec l'état physique de la surface des électrodes par analyses post-mortem des cellules cyclées.

Les performances du lithium commercial avec un dépôt d'or furent ensuite étudiées, avec pour objectif d'améliorer les performances de ce type de feuille de lithium. Cet objectif

était basé sur plusieurs observations prometteuses rapportées dans la littérature, dont la diminution de l'impédance et l'augmentation de la mouillabilité entre lithium métal et électrolyte[1-3]. Alors qu'il était attendu que l'ajout d'or améliore les propriétés électrochimiques des feuilles de lithium industriel en augmentant le temps de vie et réduisant la polarisation et l'impédance, aucune de ces améliorations ne fut notées. Tel qu'il sera démontré, le lithium avec couche protectrice d'or performe moins bien que le lithium sans dépôt, avec une polarisation légèrement plus élevée, un temps de vie plus court et une impédance plus élevée.

Ma contribution à cette recherche inclut l'élaboration de plans d'expériences, la caractérisation des feuilles de lithium par PeakForce-TUNA, MEB, XPS et ICP-MS, le montage des cellules symétriques Li|SPE|Li et le traitement et l'analyse des résultats de caractérisations électrochimiques. L'élaboration de programmes de cyclages galvanostatiques ont été obtenus grâce à l'étroite et précieuse collaboration de Steeve Rousselot et l'analyse des données XPS a été complétée avec l'aide de Natalia Alzate-Carvajal, tous de l'Université de Montréal. De plus, mon directeur de recherche, Mickaël Dollé, a supervisé mes travaux tout au long de ce projet et en a assuré un suivi constant afin de permettre de les mener à terme.

Cet article est soumis au *Journal of the Electrochemical Society*.

On the importance of Li metal morphology on the cycling of lithium metal polymer cells

Alexandre Storelli¹, Natalia Alzate-Carvajal¹, Vincent Pelé¹, Steeve Rousselot¹, Mickael Dollé^{1*}.

¹ Université de Montreal, Chemistry Department, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, QC H2V 0B3.

*corresponding author: Pr. Mickaël Dollé

mickael.dolle@umontreal.ca

Université de Montreal, Chemistry Department, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montréal, QC H2V 0B3

Phone: +1 514-343-7054

Abstract

Lithium metal anodes have recently earned greater attention in the context of developing lithium batteries with high power and energy density for use in both the automotive industry and portable electronic devices. Lithium metal is indeed an ideal anode for lithium batteries due to its high specific capacity (3860 mAh.g⁻¹). However, the growth of dendrites under high charge currents restricts the use of a lithium anode in rechargeable batteries until solid electrolytes that can mechanically hamper dendrite growth can be developed. Efforts are currently dedicated to solving these problems by focusing on either improving the shear modulus of the electrolyte, or the modification of the lithium-electrolyte interface. The electrochemical stability of novel solid electrolytes towards lithium is commonly determined by galvanostatic cycling of Li-Li symmetric cells. However, important characteristics of the lithium foil used in most studies are seldom provided, hence making comparisons between materials trivial. This paper demonstrates the importance of a thorough electrode characterization for the cycling of symmetric

cells. In this study, two types of lithium foils are used with polyethylene oxide-based (PEO-based) electrolyte. A detailed characterization of the morphological and physico-chemical properties of the metallic electrodes is first performed by PeakForce Tunneling Atomic force microscopy (PeakForce-TUNA™), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), followed by an evaluation of the interface with PEO-based electrolyte. It is demonstrated that lithium foil morphology is a key factor in the electrochemical performance of the cell and a novel electrochemical pre-treatment protocol is presented. This unreported type of pre-treatment, results in a longer life for lithium symmetrical cells compared to untreated cells.

Keywords : Lithium, metal, interface, solid polymer electrolyte, solid state battery, pre-treatment.

Introduction

Energy is one of the most preoccupying and most covered topics in modern society. It is predicted that the rise in global population will lead to an exponential increase in energy consumption in the coming decades[4, 5]. This consistently increasing demand for energy, together with the environmental crisis that is currently faced by the world's population and the fast depletion of fossil fuel reserves are motivating global leaders and the research community to strive towards a green solution. Conventional lithium-ion batteries (LIB) have reached their physicochemical limits, thus stimulating interest in batteries that use lithium metal as an anode [6-8]. Although lithium metal batteries have existed for approximately 50 years, they have been supplanted by Li-ion systems during the last 30 years. Lithium metal batteries (LMB) have recently regained interest, mainly because of their higher theoretical energy densities[9-11]. Lithium metal anodes indeed present the highest theoretical capacity of 3860 mA h/g and the lowest redox potential of -3.040 V versus the standard hydrogen electrode (SHE)[12-14]. Theoretically, lithium metal anodes are very promising, but recurring problems prevent their large-scale use. For instance, lithium metal anodes are subject to dendrite growth, leading to short circuiting; the formation of mossy lithium, resulting in an irreversible battery capacity loss; and to constant solid electrolyte interphase (SEI) growth, causing low coulombic efficiency (CE)[9, 15-21]. Multiple solutions have been proposed to improve lithium metal anodes, including artificial SEI, dendrite blocking separators, electrolyte additives and protective deposits forming an interfacial layer[22-29]. The development of an LMB with a solid-state polymer electrolyte (LM-SSB) has also been considered as another possibility for using metallic lithium and solving dendrite-related safety issues that are currently encountered with liquid organic electrolyte technology. In the LM-SSB, the liquid organic electrolyte is replaced by a solid polymer electrolyte (SPE) that is mechanically resistant to dendrite growth [30]. In this work, a polyethylene oxide polymer is used as the host for lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$) (PEO-LiTFSI). This solid polymer electrolyte (SPE) was selected for its thermal stability, high salt solubility, and

electrochemical and chemical stability versus lithium metal[31, 32]. In addition, PEO-LiTFSI polymer electrolyte is a promising option because of its high conductivity above its melting temperature (60 °C), allowing a high rate of lithium stripping and plating[33-35]. Furthermore, LM-SSB are commercially viable as demonstrated by the recent integration of the technology into a fleet of Mercedes-Benz eCitaro G, the largest fully electric bus in Daimler's catalogue[36]. Even though a few corporations use LM-SSB, further improvements are key to bringing a safe and more energetically denser technology to everyday use.

Many studies on LM-SSB focus on the SPE in order to resolve the issues of mossy lithium and dendrite formation that are inherent to Li metal anodes[37-40]. The lithium/electrolyte interface is generally addressed from the polymer perspective. The Li-SPE interface is commonly characterized by galvanostatic cycling of symmetrical Li cells, using different protocols in terms of current densities and the charge applied at each cycle. Interfacial modification has already been proposed for increasing either the compatibility between Li and the liquid electrolyte or improving the contact between lithium metal and SPE in solid state systems[41]. A surface coating between the ceramic electrolyte and the lithium electrode is often employed by the ceramic electrolyte research community to improve the wetting of the interface and to increase the contact surface [1, 37]. This emphasizes the key parameters of the metallic foil surface. Nevertheless, a thorough characterization of the interfacial properties of the pristine Li foil and a detailed chemical analysis of these systems are absent from the literature[15, 17, 18, 20, 42]. Recently, Becking et al. [43] demonstrated, using a liquid electrolyte, that flattening the Li surface and decreasing the native Li_2CO_3 species on the foil resulted in lower impedance during the first cycles of the cell, ultimately leading to an improved cycle life of Li-metal cells. This highlights the importance of thoroughly detailing the surface of metallic lithium to understand the lithium plating and stripping mechanisms.

However, while the wetting of the whole surface of the Li foil with a liquid electrolyte is guaranteed regardless of the surface morphology, the impact of the Li surface topography is of utmost importance with a SPE, considering that only a solid-solid contact is expected between the polymer and the metal. Variation in the Li-SPE contact area, caused by lithium metal surface irregularities, leads to discrepancies in terms of local current densities, ultimately leading to increased dendrite growth. This is accentuated in cells having high energy density in power applications where current densities are above 0.5 mA/cm^2 with minimal charges of 1 mAh/cm^2 [28, 44, 45].

In order to properly study the impact of lithium foil morphology on electrochemical performance, two types of lithium foils were used in the symmetrical cell configuration with a polymer electrolyte: high roughness foil (HRF) and low roughness foil (LRF).

A detailed surface morphological study and surface conductivity measurements were performed on native Li foils using PeakForce tunneling atomic force microscopy (PF-TUNA). Both foil and chemical surface compositions were determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Bulk chemical composition was also determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Once the foils' morphologies were thoroughly characterized, their electrochemical performances were compared as a function of current density with a constant charge of 1.30 mAh/cm^2 and extensive cycling until the cell short circuited. An electrochemical pre-treatment is also proposed to extend the cell's life cycle beyond which is not yet reported in literature. Eventually, *post-mortem* cross sections of the cells were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to illustrate the influence of the interphase morphology evolution during the plating/stripping process on the cell lifetime in the polymer electrolyte configuration. This paper highlights the necessity of a complete characterization of lithium metal anodes and proposes simple pre-treatment methods in order to extend the cycle life of symmetric Li/Li cells even when using high roughness lithium foils.

Experimental

Characterization and electrochemical tests were conducted with two different lithium foils that were provided by a private industrial partner. The first foil was a low roughness foil (LRF) with a thickness of 45 μm and the second foil was a high roughness foil (HRF) with a thickness of 750 μm .

The chemical composition of the Li foils was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (Perkin Elmer NexION 300x). The two samples: native LRF and native HRF, were dissolved overnight in a solution of 20 mL of H_2O and 2 mL of hydrochloric acid 30 %V/V. ICP-MS standards of lithium (CG6LI1-125ML) purchased from Inorganic Ventures, and “Quality Control Standard 27” obtained from High-Purity Standards were used for calibration. “Quality Ctrl.Std. 4” (SCP Science), “Quality Control Standard 21” (Perkin Elmer) and ICP-MS complete standard (IV-ICPMS-71A, Inorganic Ventures) were used for quality control. Scandium and Indium (Inorganic Ventures) were used as internal standards. Elementary composition and the order of magnitude of concentrations were estimated by semi-quantitative ICP-MS analysis. Single measurement analyses were performed with 12 readings each and an integration time of 1s. All ICP-MS standards were certified traceable to NIST (National Institute of Standards and Technology).

Surface characterization

Lithium foil surfaces were analyzed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) with a ThermoFisher Scientific VG Escalab 220i XL, using focused monochromatized Al $\text{K}\alpha_{1,2}$ ($h\nu = 1486.6\text{eV}$) radiation. All samples were mounted in an argon filled glovebox (<0.1 ppm of H_2O and 15 ppm of O_2) and then transferred to a preparation chamber with a pressure of 10^{-9} mbar to avoid any contact with air and moisture. XPS data were analyzed using the CasaXPS software (version 2.3.19PR1.0) using Gaussian/Lorentzian (30% Lorentzian) line

shapes and Shirley background correction. The peak positions were calibrated using the binding energy of a C 1s peak at 284.5 eV.

Surface morphology and conductivity measurements were performed using Peakforce Tunneling-AFM (TUNA) in an argon filled glove box with under 0.1 ppm of H₂O and 10-20 ppm of O₂ using Peakforce tapping or Peakforce TUNA mode with a Dimension Icon microscope (Bruker Santa Barbara, CA) and a PF-TUNA probe with a nominal spring constant of ≈ 0.4 N/m. All PF-TUNA images were taken with a 3.00 V applied bias at a sensitivity of 20 pA/V¹.

All *post-mortem* cells were cut in a dry room inside a cryogenic chamber (Leica LN22) with a rotary microtome using a diamond blade (Leica RM2265). They were then imaged by scanning electron microscope (SEM) with a Hitachi TM1000 tabletop scanning electron microscope (Hitachi High-Technologies, Tokyo, Japan), which was also in a dry room.

Electrochemical tests

Cycling was performed in Swagelok cells with a modified internal diameter of 13 mm. The assembly was made in an argon-filled glovebox under 0.1 ppm of H₂O and 0.1 ppm of O₂. All the cells used were symmetrical (Li | SPE | Li) and consisted of a solid polymer electrolyte film (12 mm diameter and 20 μ m thickness) sandwiched between two identical lithium films (8 mm diameter). The SPE was prepared by mixing PEO (5 M from Sigma Aldrich) with Lithium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amine (LiTFSI from Solvionics) using a [EO]/[Li] ratio of 20/1 in a closed internal mixer Brabender® (30 mL volume of the working chamber) at 170 °C \pm 5 °C. The blend is then laminated between steel plates. The final film thickness is 20 μ m. The SPE synthesis was carried out in an argon-filled glovebox to minimize exposure to air and water. Electrochemical tests were all performed in an oven at 80 °C. The conductivity of the electrolyte at 80 °C was 7x10⁻⁴ S/cm. The obtained films were thoroughly dried in order to minimize the water content in the film, which could affect both ionic conductivity and interface stability[46, 47].

Three different protocols were used to cycle the symmetrical cells. The low current density cycling was performed at 0.130 mA/cm^2 and high current density at 0.650 mA/cm^2 . In both cases, a charge of 1.30 mAh/cm^2 was applied in order to simulate the conditions encountered in a true all-solid-state operating cell. A hybrid cycling protocol was also implemented. The hybrid cycling program was used in order to analyze the impact of a pre-treatment at low current density before high current density. Five cycles at low current density were first performed at 0.130 mA/cm^2 for five hours each (5 h charge and 5 h discharge) prior to cycling at 0.650 mA/cm^2 , until the cells short circuited. All galvanostatic cycles were performed on a VMP potentiostat (BioLogic, France).

Results and discussion

Elemental characterization

A semi-quantitative analysis was first performed by ICP-MS on native HRF, native LRF and LRF-Au in order to assess the purity of the foils. The bulk compositions of HRF and LRF are presented in **Table 3.1**. As expected, native HRF and LRF were high purity lithium samples containing 99.79 and 99.10 %w/w lithium, respectively. These samples also contained trace amounts of vanadium, arsenic, calcium and potassium. Less than 1.00 % of contaminants were found in the lithium foils. These contaminants were suspected to originate from the lithium extraction and extensive purification, as lithium metal is not found naturally in its pure metallic form[48].

Table 3.1. Bulk composition of LRF and HRF measured by ICP-MS.

Elements	LRF (%w/w)	HRF (%w/w)
Lithium	99.10	99.79
Vanadium	0.38	0.09
Arsenic	0.15	0.03
Calcium	-	0.03
Potassium	0.07	-

The chemical composition of the native LRF and HRF surfaces was analyzed by XPS. The chemical composition of both native lithium films needed to be determined in order to properly understand the reactivity and the electrochemical performance of the foils. **Figure 3.1 a-d** and **Figure 3.1 e-h** present spectra of C 1s, F 1s, Li 1s and O 1s for the native LRF and native HRF respectively. Both foils contain the same surface compounds. The C1s spectra of LRF and HRF (**Figure 3.1 a** and **e**) exhibit C-C bonds indicated by sp² and sp³ peaks at 284.5 eV [49]. The peaks located at 289.3 and 286.0 eV are ascribed to Li₂CO₃[50]. The Li 1s and O 1s spectra of LRF and HRF (**Figure 3.1 d** and **h** and **Figure 3.1 b** and **f**) comply with the corresponding peaks at 54.6 and 531 eV respectively [51]. The peaks at 54.6 and 532 eV in the Li 1s and O 1s spectra respectively support the presence of LiOH[49] [52]. The F 1s spectra for LRF and HRF (**Figure 3.1 b** and **f**) exhibit peaks at 688.3 eV that could be ascribed to CF₃[53] and peaks at 684.5 eV were attributed to LiF[54].

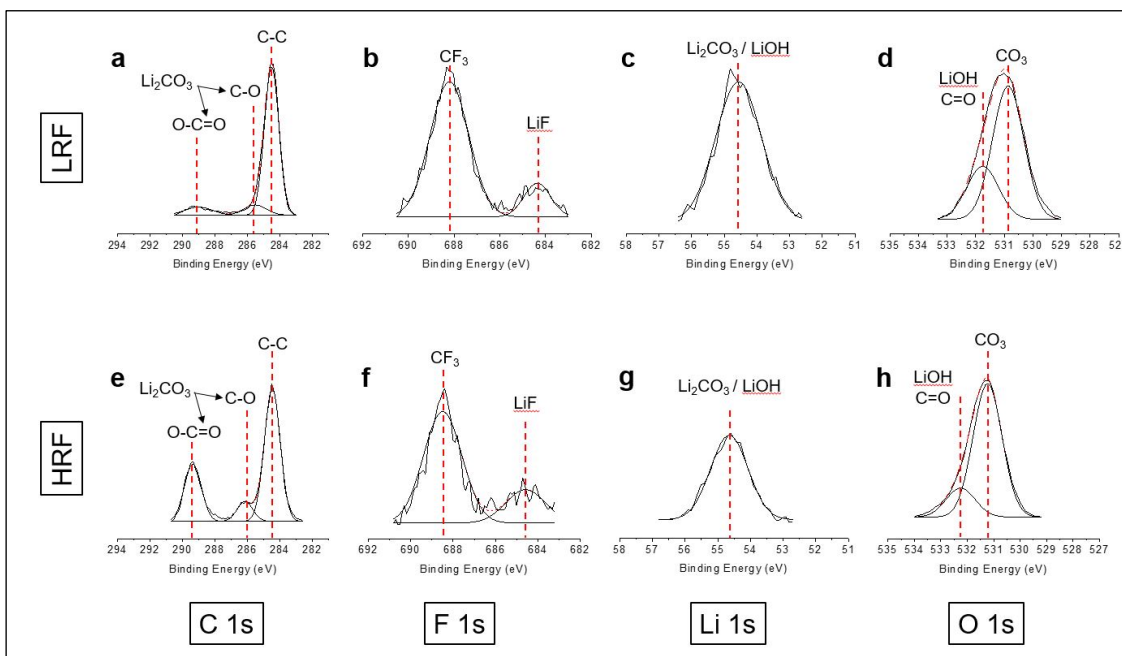


Figure 3.1. XPS spectra of the native HRF and LRF.

In summary, both foils exhibited very similar chemical surface compositions comprising Li_2CO_3 , LiOH , CF_3 , LiF and C-C bonds. The later is consistent with the presence of carbides[49]. No other peaks were observed by XPS on the surface of both lithium samples. According to the literature[54, 55], native lithium metal usually contains Li_2O , Li_2CO_3 and LiOH compounds on its top surface resulting from its high reactivity with trace amounts of O_2 and H_2O present in the glovebox atmosphere, where the foils were stored. The presence of CF_3 and LiF was not expected and most likely stems from contaminations in the glovebox atmosphere, as suggested by their very low concentration. This presence of contamination has already been reported in our previous publications[56] and by other research groups[43]. Based on the analysis of the whole surface, the amount of each surface species is very similar in both LRF and HRF samples. The main difference lies in the fact that LRF has a higher surface concentration of LiOH and HRF has a higher concentration of Li_2CO_3 , but those discrepancies are relatively small. More precisely, a comparison of the atomic percentages of both foils shows that in general the surface composition is ~34.5 % carbon, ~32.0 % oxygen, ~32.5 % Li and ~1.0 % fluorine.

From a chemical perspective, both LRF and HRF have very similar bulk and surface compositions the surface. In the next section, a detailed characterization of the morphology and surface conductivity of the foils is presented in order to better understand the lithium stripping and plating behaviour.

PF-TUNA morphology and conductivity

PF-TUNA was used to properly access the surface morphology of the lithium foils. This technique provides spatial resolution from the nanometer (nm) to the micrometer (μm) range to analyse the foil morphology while simultaneously measuring its surface electrical conductivity[57]. As previously mentioned, it has been shown that lithium foil morphology directly impacts the life expectancy of the cell [43]. However, characterizing a representative area of a lithium foil remains challenging. The PF-TUNA was pushed close to its limit to obtain usable and relevant morphological analyses of the lithium foils[57].

While $2\,500\ \mu\text{m}^2$ is a small portion of the full surface area of the lithium foils used in our cells, it is large enough to provide a realistic view of the foil's composition. Each PF-TUNA image is presented in a 3-dimensional view (**figure 3.2**) for all studied foils. LRF (**figure 3.2 a**) exhibits the flattest surface without any apparent defects, except lamination streaks originating from the manufacturing process. The maximum surface area that could be imaged for HRF was $400\ \mu\text{m}^2$, compared to $2\,500\ \mu\text{m}^2$ for LRF. In order to compare the mean surface roughness, the average arithmetic roughness of the surface (R_a) is used, where L is the evaluation length, $Z(x)$ is the profile height function and N the number of points measured[58, 59] :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx = (|Z_1| + |Z_2| + \dots + |Z_N|)/N \quad (3.1)$$

It is also possible to use the root mean square of the surface roughness (R_q)[58, 59] :

$$R_q = \left[\frac{1}{L} \int_0^L Z(x)^2 dx \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{Z_1^2 + Z_2^2 + \dots + Z_N^2}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

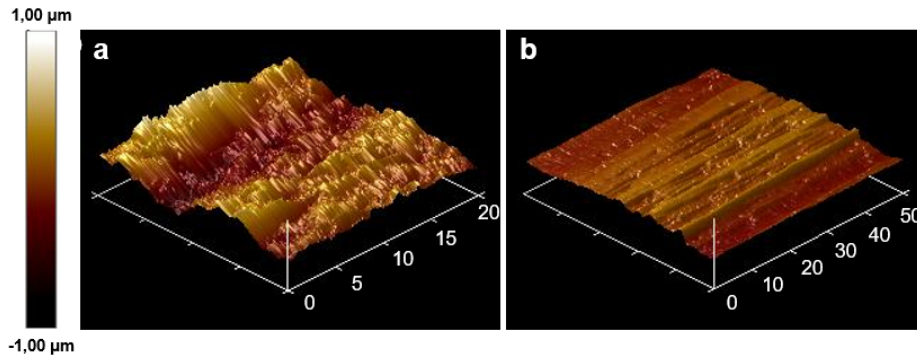


Figure 3.2. 3D topography AFM images of Li metal surface in an argon filled glovebox: a) HRF, and b) LRF. Image size for a) $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, b) is $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$.

Since R_a and R_q are not calculated in the same way, R_a was used for the average surface roughness. The arithmetic average roughness of the surface offers more reliable results for the lithium foils. Unlike R_q , R_a is less affected by large features or flaws in the foils

(which are observed in the PF-TUNA images shown in **figure 3.3**[58]). In order to offer transparent and reliable characterization methods, R_a was measured on foil surfaces that were analyzed by PF-TUNA. This specificity is essential to obtain reliable values of foil roughness. The surface roughness of the foils that were used in this study is presented in **table 3.2**. The R_a of HRF has a value of 149 nm while that of LRF is 84 nm. The mean surface roughness is nearly twice as high for HRF than LRF. The morphological data was correlated with the TUNA current data. The TUNA current data were unobtainable for HRF. The high roughness made the imaging unstable and the TUNA module needed to be deactivated for the morphological analysis.

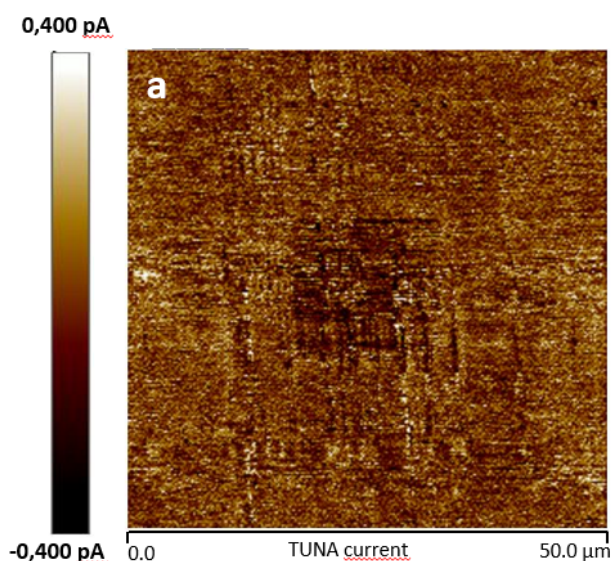


Figure 3.3. TUNA current images of Li metal surface in an argon filled glovebox of native LRF. Image size for bar LRF is 50 μm \times 50 μm .

Table 3.2. Arithmetic roughness average (R_a) and root mean square (R_q) of surface roughness for LRF and HRF.

Foil	R_a (nm)	R_q (nm)
HRF	149	187
LRF	84	98

Since LRF has a very smooth surface, the lithium grains were imaged by SEM, as illustrated in **figure 3.4 b**). The size of the grains varied from $\sim 75\ \mu\text{m}$ to $\sim 300\ \mu\text{m}$ in diameter. Since the maximum imaging size of Peakforce-TUNA images was $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$, the grains' edges were not observed using this technique. In contrast, due to the surface morphology of HRF, the grains cannot be observed by SEM in **figure 3.4 a**).

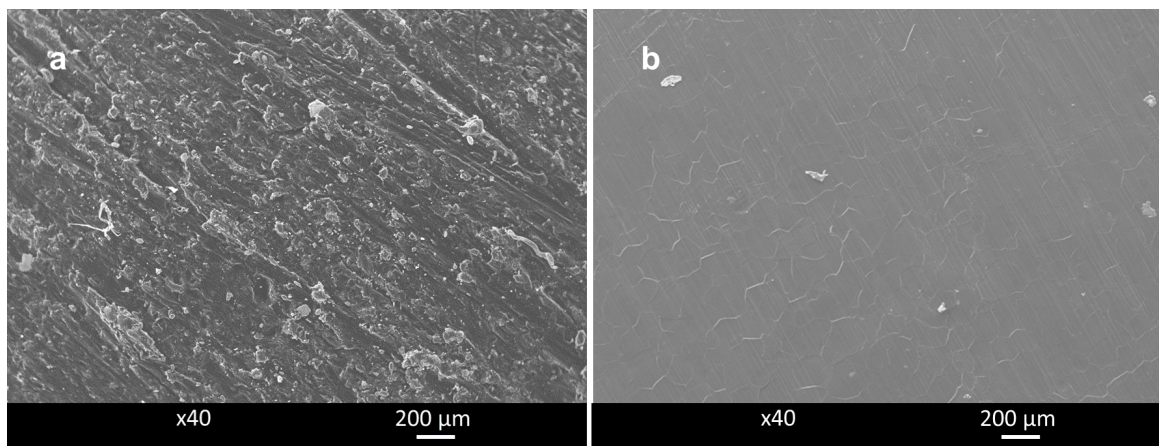


Figure 3.4. SEM image of a) HRF and b) LRF with a magnification 40x.

Electrochemical performance

To properly compare the electrochemical performance of HRF and the LRF, galvanostatic cycling was performed on both foils. Three different cycling protocols were used to evaluate the polarization and cell lifetime of the foils with a constant charge at each half cycle of $1.30\ \text{mAh}/\text{cm}^2$. This charge corresponds to a plating/stripping thickness of $\sim 7\ \mu\text{m}$ on the foil. It also corresponds to a cathode LiFePO_4 loading of *ca.* $7.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$, which is in the low range of what is targeted in LM-SSB[60]. To better understand the cycling conditions, important parts of the galvanostatic cycling figures (**figure 3.5 a, b and c**) have been magnified to display the square profile of the cycling plateaus. The plateau shape indicates that no kinetic limitations are present during the different cycles. In addition, based on the ohmic contribution after the first polarization, the cell internal resistances were assessed for all the cells to be in the range of $116 \pm 9\ \text{ohm}$ for LRF cells and

112 ± 7 ohm for HRF cells. This demonstrates clearly the complexity of assessing the “flatness” of the Lithium/polymer contact by considering only the internal resistances.

The first program consisted of charging at a low current density (0.130 mA/cm²) for 10 hours, followed by a discharge at the same current density for the same period of time. As shown in **figure 3.5 b**), both foils exhibit a similar polarisation, but the HRF short circuits faster than LRF. HRF lasted 81 complete cycles (10 h charge and 10 h discharge) with a total charge reversibly passed of 210 mAh/cm². LRF was stopped at 105 complete cycles, as it did not show signs of failure with a total charge passed of 273 mAh/cm². The differences in cycling are supported by the *post-mortem* SEM analyses of the cells shown at **figure 3.6 a**) for LRF and d) for HRF. While LRF exhibits a smooth and flat lithium/SPE interface, HRF shows a deformation of the electrolyte caused by the uneven surface morphology. These observations are in agreement with recently reported data for symmetrical Li/Li cells using Li₆PS₅Cl electrolyte for which the cell failure is hardly predicted based on cycling at low current densities as variations in polarization would be slight if any[61].

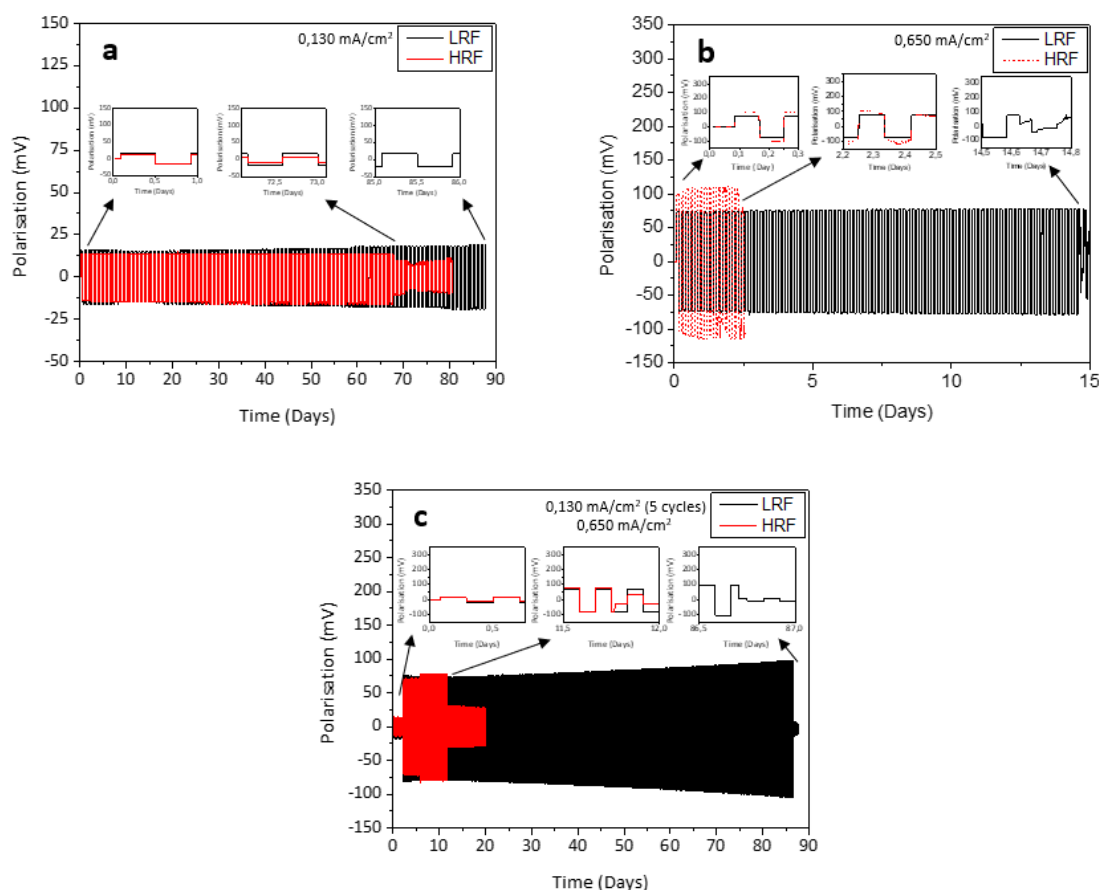


Figure 3.5. Electrochemical data for HRF and LRF at 80 °C, a) low current density (0.130 mA/cm²) cycling, b) high current density (0.650 mA/cm²) cycling and d) surface activation cycling (5 low current density half time cycles) followed by high current density cycling.

While it is not surprising that both foils were cycled for more than 65 days, without failure at a low current density, the main focus was on the high current density cycling (0.650 mA/cm²) with the same charge of 1.30 mAh/cm² at each half cycle. This type of galvanostatic cycling is illustrated in **figure 3.5 c)** for the HRF, which fails after 15 cycles with a total passed charge of 39 Ah/cm². In contrast, it takes 84 cycles for LRF foils to fail with a total charge passed of 218 mAh/cm². The polarisation of LRF was constant and the cycling plateaus were flat when compared to the unstable increase in polarisation for HRF leading to cell failure. While the interface at low current density was not affected for HRF, a stronger deformation was observed when cycling at high current density. The galvanostatic figures and SEM imaging (**figure 3.6 e)** show that the interphase morphology directly impacts cell lifetime. The rough and defect-rich morphology of HRF may not only

lead to uneven contact with the electrolyte, but also to inhomogeneous distribution of current densities and potential in the vicinity of these irregularities resulting in uneven plating and stripping of the lithium surface[62]. The initial surface morphology for HRF was rougher than that of LRF and the high current density cycling increased the surface roughness of the foils. Uncontrolled volume expansion and the creation of mossy lithium during cycling caused the formation of voids and a strong deformation of the lithium/SPE interface. By contrast, *post-mortem* analysis of the LRF foil cell (**figure 3.6 b**) showed little sign of interphase morphology changes. Slight deformation can be observed due to the harsh electrochemical conditions imposed, but nothing comparable to the HRF cell interface.

Although high current densities are harsh, they are required for LM-SSB. Attempts to improve the cycle life of lithium foils were undertaken using a third galvanostatic cycling program. This is a hybrid program that uses both low current density and high current density cyclings, and is a novel type of electrochemical foil pre-treatment for LM-SSB. This program was designed to study how a rough lithium surface could be electrochemically pre-treated. In order to achieve these goals, the hybrid cycling program started at low current density (0.130 mA/cm^2) for five half cycles (five h charge, five h discharge) and then a high current density (0.650 mA/cm^2) was applied regularly (two h charge, two h discharge). The cycling performance for both foils are shown in **figure 3.5 c**). HRF cells were able to complete 63 cycles at high current density before short circuiting with a total charge of 170 mAh/cm^2 passed compared to 39 mAh/cm^2 with no surface preparation. LRF cells completed 510 cycles at high current density before short circuiting with a total passed charge of $1\,333 \text{ mAh/cm}^2$, compared to 218 mAh/cm^2 without surface pre-treatment. With pre-treatment, the cell lifetimes were four times longer for HRF, and six times longer for LRF when compared to regular high current density cycling. The significant life expectancy increase made possible by a simple electrochemical pre-treatment could be considered as an interesting avenue to enable the use of rougher lithium foils in LM-SSB[63]. *Post-mortem* SEM analyses of the cells that were made with

LRF and HRF, respectively (**figure 3.6 c**) and **f**)) showed different foil interphase morphology. By comparing the interfaces of both foils, following high current density and hybrid cycling, an improvement in lithium metal/SPE interface was observed, particularly for LRF. The LRF interface was as clean as the cell that was cycled at low current density. The HRF cells exhibited a deformation of the SPE to fill the lithium foil voids, but the interphase was cleaner and less delaminated for the cell cycled with the hybrid cycling program than the cell cycled directly at high current densities. The novel formation cycles appear to homogenize the lithium metal surface, allowing for better electrochemical performance and improving the lithium/SPE interphase.

The correlation between the electrochemical performance and the SEM *post-mortem* analysis proves that the initial foil quality and related deposition morphology have a significant impact on the lifetime of a cell. This type of pre-treatment could change the LM-SSB cells formation cycles, as it offers an economical and simple method to drastically improve the life expectancy of the cell. Unlike other pre-treatment methods reported in the literature[28, 43, 64, 65], this type of pre-treatment does not require additional lithium foil manipulations, which are known to be burdensome and must be performed in a highly controlled environments due to the lithium metal's high reactivity and ductility. These formation cycles could be used in full LM-SSB cells in order to enhance battery lifetime[63].

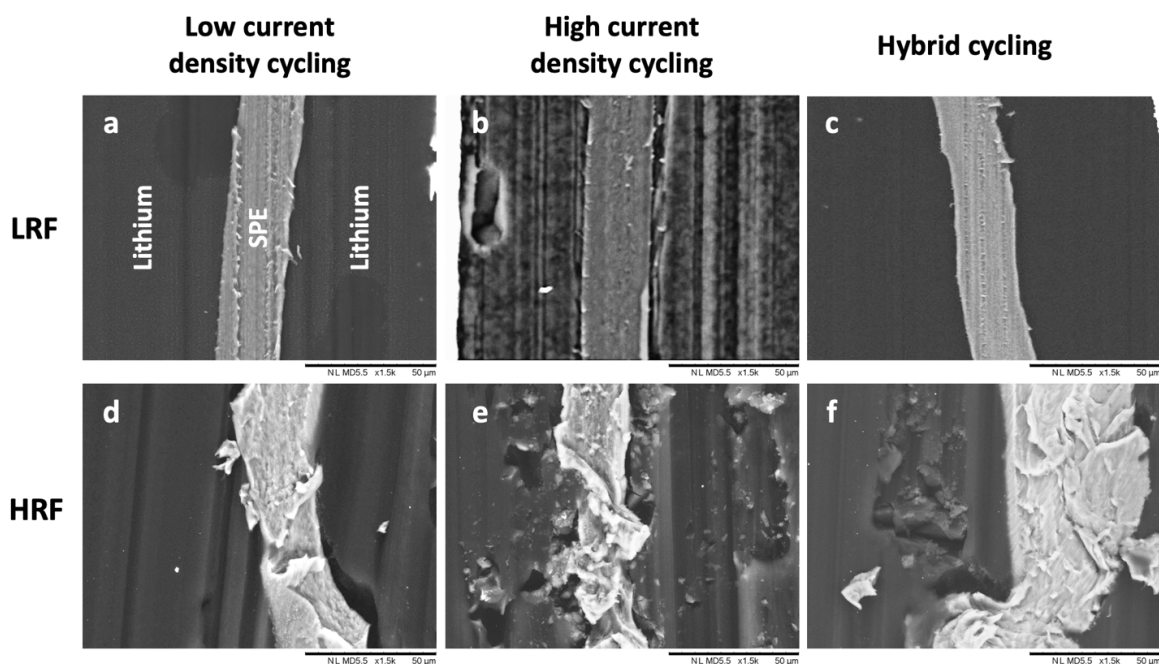


Figure 3.6. SEM images of *post-mortem* cross sections of symmetrical LMP cells : a) LRF cell cycled at 0.130 mA/cm² b) LRF cell cycled at 0.650 mA/cm², c) LRF cell cycled at 0.130 mA/cm² for 5 cycles and 0.650 mA/cm², d) HRF cell cycled at 0.130 mA/cm², e) HRF cell cycled at 0.650 mA/cm² and f) HRF cell cycled at 0.130 mA/cm² for 5 cycles and 0.650 mA/cm².

Conclusion

The impact of Lithium surface morphology and chemical composition on the electrochemical behavior in LM-SSB cells were studied in this paper. High current densities and a constant half cycle charge of 1.30 mAh/cm^2 were used throughout the study to realistically simulate the typical operating conditions of these devices. Two lithium foils with different surface morphologies but identical chemical surfaces were used. It was shown experimentally that a flat lithium foil surface enhances the battery lifetime, and it lowers the polarization of foils having rough surfaces.

The impact of foil roughness was relatively limited at low current densities. All foils used in this work could be cycled for at least 210 mAh/cm^2 . Nevertheless, at increased current density, the surface roughness plays an important role in determining the cell lifetime. HRF foil could pass only a total charge of 39 mAh/cm^2 while Au-coated foil could not cycle. In contrast, LRF behaved relatively well with a total charge of 218 mAh/cm^2 . The cell lifetime, impedance and polarization could not be compared nor predicted without a thorough analysis of both the surface morphology and the chemical composition of the lithium foil, as different lithium foils exhibit different electrochemical performances. The future of lithium metal battery research is therefore contingent on the standardization and the reproducibility of the reported scientific findings, and as such, it is of the utmost importance that the morphology of the lithium anodes be thoroughly analyzed.

In this work, a hybrid cycling program was developed as a lithium foil pre-treatment method and has shown promising results for the preparation of the lithium/electrolyte interphase for extended cycling. This pre-treatment consists of first cycling the foil with a low current density, followed by a significant increase in the cycling current density. These pre-treatment cycles allowed rough Li foils to be used at high current densities, which would otherwise not be possible. It was also shown that this surface preparation technique enhances the electrochemical performance of already flat lithium foils,

increasing the cell's life expectancy by up to four to six times. Further characterization of the Li/SPE interface and the effects of the pre-treatment will be done.

Acknowledgements

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Blue Solutions (NSERC Collaborative Research and Development; RDCPJ 485370 - 15). The authors also acknowledge Dr. Gabrielle Foran for valuable comments to improve our work.

Références Chapitre 3

1. Wakasugi, J., H. Munakata, and K. Kanamura, *Effect of gold layer on interface resistance between lithium metal anode and $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2017. **164** (6): p. A1022-A1025.
2. Golden, M. *New coating developed by Stanford researchers brings lithium metal battery closer to reality*. 2019 14-09-2020]; Available from: <https://news.stanford.edu/2019/08/26/new-coating-brings-lithium-metal-battery-closer-reality/>.
3. Jiang, C.S., *Critical need for interface with strong adhesion and hard elasticity in lithium solid-state battery*. Matter, 2020. **2**(1): p. 25-27.
4. Chu, S., Y. Cui, and N. Liu, *The path towards sustainable energy*. Nat. Mater., 2017. **16** (1): p. 16-22.
5. Lee, R., *The outlook for population growth*. Science, 2011. **333**(6042): p. 569-573.
6. Whittingham, M.S., *History, evolution, and future status of energy storage*. Proc. IEEE, 2012. **100**: p. 1518-1534.
7. Placke, T., R. Kloepsch, S. Dühnen, and M. Winter, *Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density*. J. Solid State Electrochem., 2017. **21** (7): p. 1939-1964.
8. Liu, B., J.-G. Zhang, and W. Xu, *Advancing lithium metal batteries*. Joule, 2018. **2** (5): p. 833-845.
9. Aurbach, D., E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*. Solid State Ion., 2002. **148** (3-4): p. 405-416.
10. Park, J.K., *Principles and applications of lithium secondary batteries*. 2012: Wiley.
11. Pham, H.Q., H.Y. Lee, E.H. Hwang, Y.G. Kwon, and S.W. Song, *Non-flammable organic liquid electrolyte for high-safety and high-energy density Li-ion batteries*. J. Power Sources, 2018. **404**: p. 13-19.
12. Park, M.S., S.B. Ma, D.J. Lee, D. Im, S.G. Doo, and O. Yamamoto, *A highly reversible lithium metal anode*. Sci Rep, 2014. **4**: p. 8.
13. Croce, F., G.B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries*. Nature, 1998. **394** (6692): p. 456-458.
14. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414** (6861): p. 359-367.
15. Rosso, M., C. Brissot, A. Teyssot, M. Dolle, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud, *Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells*. Electrochim. Acta, 2006. **51** (25): p. 5334-5340.
16. Yoshimatsu, I., T. Hirai, and J. Yamaki, *Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells*. J. Electrochem. Soc., 1988. **135**(10): p. 2422-2427.
17. Steiger, J., G. Richter, M. Wenk, D. Kramer, and R. Monig, *Comparison of the growth of lithium filaments and dendrites under different conditions*. Electrochem. Commun., 2015. **50**: p. 11-14.

18. Steiger, J., D. Kramer, and R. Monig, *Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium*. J. Power Sources, 2014. **261**: p. 112-119.
19. Li, Z., J. Huang, B.Y. Liaw, V. Metzler, and J.B. Zhang, *A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries*. J. Power Sources, 2014. **254**: p. 168-182.
20. Chen, K.H., K.N. Wood, E. Kazyak, W.S. LePage, A.L. Davis, A.J. Sanchez, and N.P. Dasgupta, *Dead lithium: mass transport effects on voltage, capacity, and failure of lithium metal anodes*. J. Mater. Chem. A, 2017. **5** (23): p. 11671-11681.
21. Fang, C.C., J.X. Li, M.H. Zhang, Y.H. Zhang, F. Yang, J.Z. Lee, M.H. Lee, J. Alvarado, M.A. Schroeder, Y.Y.C. Yang, B.Y. Lu, N. Williams, M. Ceja, L. Yang, M. Cai, J. Gu, K. Xu, X.F. Wang, and Y.S. Meng, *Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries*. Nature, 2019. **572** (7770): p. 511.
22. Wang, H.Y. and F.M. Wang, *Electrochemical investigation of an artificial solid electrolyte interface for improving the cycle-ability of lithium ion batteries using an atomic layer deposition on a graphite electrode*. J. Power Sources, 2013. **233**: p. 1-5.
23. Menkin, S., D. Golodnitsky, and E. Peled, *Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications*. Electrochem. Commun., 2009. **11** (9): p. 1789-1791.
24. Liu, K., P. Bai, M.Z. Bazant, C.A. Wang, and J. Li, *A soft non-porous separator and its effectiveness in stabilizing Li metal anodes cycling at 10 mA cm⁻² observed in situ in a capillary cell*. J. Mater. Chem. A, 2017. **5**(9): p. 4300-4307.
25. Bai, P., J. Li, F.R. Brushett, and M.Z. Bazant, *Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes*. Energy Environ. Sci., 2016. **9** (10): p. 3221-3229.
26. Zhang, H., G.G. Eshetu, X. Judez, C.M. Li, L.M. Rodriguez-Martinez, and M. Armand, *Electrolyte additives for lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries: Progress and perspectives*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2018. **57** (46): p. 15002-15027.
27. Shi, Z., M.L. Liu, D. Naik, and J.L. Gole, *Electrochemical properties of Li-Mg alloy electrodes for lithium batteries*. J. Power Sources, 2001. **92** (1-2): p. 70-80.
28. Xu, Y., S. Zhao, G. Zhou, W. Chen, F. Zhou, Z. Rong, Y. Wu, J. Li, J. Guo, and Y. Zhang, *Solubility-dependent protective effects of binary alloys for lithium anode*. ACS Applied Energy Materials, 2020.
29. Yu, Z., Y. Cui, and Z. Bao, *Design principles of artificial solid electrolyte interphases for lithium-metal anodes*. Cell Reports Physical Science, 2020. **1**(7): p. 100119.
30. Shanmukaraj, D., P. Ranque, H. Ben Youcef, T. Rojo, P. Poizot, S. Grugeon, S. Laruelle, and D. Guyomard, *Towards efficient energy storage materials: Lithium intercalation/organic electrodes to polymer electrolytes-a road map*. J. Electrochem. Soc., 2020. **167** (7): p. 10.
31. Bouchet, R., S. Lascaud, and M. Rosso, *An EIS study of the anode Li/PEO-LiTFSI of a Li polymer battery*. J. Electrochem. Soc., 2003. **150** (10): p. A1385-A1389.

32. Yue, L.P., J. Ma, J.J. Zhang, J.W. Zhao, S.M. Dong, Z.H. Liu, G.L. Cui, and L.Q. Chen, *All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries*. *Energy Storage Mater.*, 2016. **5**: p. 139-164.
33. Qian, J.F., W.A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J.G. Zhang, *High rate and stable cycling of lithium metal anode*. *Nat. Commun.*, 2015. **6**: p. 9.
34. Zhang, H., C.Y. Liu, L.P. Zheng, F. Xu, W.F. Feng, H. Li, X.J. Huang, M. Armand, J. Nie, and Z.B. Zhou, *Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte*. *Electrochim. Acta*, 2014. **133**: p. 529-538.
35. Armand, M.B., *Polymer electrolytes*. *Annual Review of Materials Science*, 1986. **16** (1): p. 245-261.
36. Daimler. *Immediately before the rollout: the new fully-electric articulated bus, the Mercedes-Benz eCitaro G with innovative solid-state batteries*. 2020 08-10-2020]; Available from: <https://media.daimler.com/marsMediaSite/en/instance/ko.xhtml?oid=47447805&ls=L2VuL2luc3RhbmNIL2tvLn hodG1sP29pZD00MDY2NTIzMSZyZWxjZD02MDgyOSZmcm9tT2lkPTQwNjY1MjMxJmJvcmlcnM9dHJ1ZSZyZXN1bHRJbmZvVHlwZUIkPTQwNjI2JnZpZX dUeXBIPWxpc3Qmc29ydERlZmluaXRpb249UFVCTEITSEVEXOFULTlmdGh1bWJTY2FsZUluZGV4PTAmcm93Q291bnRzSW5kZXg9NSZmcm9tSW5mb1R5cGVJZD00MDYyOA!!&rs=2>.
37. Kato, A., A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Enhancing utilization of lithium metal electrodes in all-solid-state batteries by interface modification with gold thin films*. *J. Power Sources*, 2016. **309**: p. 27-32.
38. Lee, Y.G., S. Fujiki, C.H. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J.H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, and I.T. Han, *High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes (vol 171, pg 568, 2020)*. *Nat. Energy*: p. 1.
39. Xu, L., S. Tang, Y. Cheng, K.Y. Wang, J.Y. Liang, C. Liu, Y.C. Cao, F. Wei, and L.Q. Mai, *Interfaces in solid-state lithium batteries*. *Joule*, 2018. **2** (10): p. 1991-2015.
40. Kitaura, H., A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, *Fabrication of electrode-electrolyte interfaces in all-solid-state rechargeable lithium batteries by using a supercooled liquid state of the glassy electrolytes*. *J. Mater. Chem.*, 2011. **21** (1): p. 118-124.
41. Wang, L., L. Zhang, Q. Wang, W. Li, B. Wu, W. Jia, Y. Wang, J. Li, and H. Li, *Long lifespan lithium metal anodes enabled by Al₂O₃ sputter coating*. *Energy Storage Mater.*, 2018. **10**: p. 16-23.
42. Ghazi, Z.A., Z.H. Sun, C.G. Sun, F.L. Qi, B.G. An, F. Li, and H.M. Cheng, *Key aspects of lithium metal anodes for lithium metal batteries*. *Small*, 2019. **15** (32): p. 26.
43. Becking, J., A. Grobmeyer, M. Kolek, U. Rodehorst, S. Schulze, M. Winter, P. Bieker, and M.C. Stan, *Lithium-metal foil surface modification: An effective method to improve the cycling performance of lithium-metal batteries*. *Adv. Mater. Interfaces*, 2017. **4** (16): p. 9.

44. Calderón, C.A., A. Vizintin, J. Bobnar, D.E. Barraco, E.P.M. Leiva, A. Visintin, S. Fantini, F. Fischer, and R. Dominko, *Lithium metal protection by a cross-linked polymer ionic liquid and its application in lithium battery*. ACS Applied Energy Materials, 2020. **3** (2): p. 2020-2027.
45. Kang, T., J. Zhao, F. Guo, L. Zheng, Y. Mao, C. Wang, Y. Zhao, J. Zhu, Y. Qiu, Y. Shen, and L. Chen, *Dendrite-free lithium anodes enabled by a commonly used copper antirusting agent*. ACS applied materials & interfaces, 2020. **12** (7): p. 8168-8175.
46. Foran, G., D. Mankovsky, N. Verdier, D. Lepage, A. Prébé, D. Aymé-Perrot, and M. Dollé, *The impact of absorbed solvent on the performance of solid polymer electrolytes for use in solid-state lithium batteries*. iScience, 2020. **23** (10): p. 101597.
47. Mankovsky, D., D. Lepage, M. Lachal, L. Caradant, D. Aymé-Perrot, and M. Dollé, *Water content in solid polymer electrolytes: the lost knowledge*. Chem. Commun., 2020. **56** (70): p. 10167-10170.
48. Linneen, N., R. Bhave, and D. Woerner, *Purification of industrial grade lithium chloride for the recovery of high purity battery grade lithium carbonate*. Sep. Purif. Technol., 2019. **214**: p. 168-173.
49. Aurbach, D., E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.S. Kelley, and J. Affinito, *On the surface chemical aspects of very high energy density, rechargeable Li-sulfur batteries*. J. Electrochem. Soc., 2009. **156** (8): p. A694-A702.
50. Povey, A.F. and P.M. Sherwood, *Covalent character of lithium compounds studied by x-Ray photoelectron-spectroscopy*. Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II, 1974. **70** (7): p. 1240-1246.
51. Oswald, S., *Binding energy referencing for XPS in alkali metal-based battery materials research (I): Basic model investigations*. Appl. Surf. Sci., 2015. **351**: p. 492-503.
52. Wood, K.N., E. Kazyak, A.F. Chadwick, K.H. Chen, J.G. Zhang, K. Thornton, and N.P. Dasgupta, *Dendrites and pits: Untangling the complex behavior of lithium metal anodes through operando video microscopy*. ACS Central Sci., 2016. **2** (11): p. 790-801.
53. Aurbach, D., B. Markovsky, A. Shechter, Y. EinEli, and H. Cohen, *A comparative study of synthetic graphite and Li electrodes in electrolyte solutions based on ethylene carbonate dimethyl carbonate mixtures*. J. Electrochem. Soc., 1996. **143** (12): p. 3809-3820.
54. Ismail, I., A. Noda, A. Nishimoto, and M. Watanabe, *XPS study of lithium surface after contact with lithium-salt doped polymer electrolytes*. Electrochim. Acta, 2001. **46** (10-11): p. 1595-1603.
55. Kanamura, K., H. Tomura, S. Shiraishi, and Z.I. Takehara, *XPS analysis of lithium surfaces following immersion in various solvents containing LiBF₄*. J. Electrochem. Soc., 1995. **142** (2): p. 340-347.
56. Trinh, N.D., D. Lepage, D. Ayme-Perrot, A. Badia, M. Dolle, and D. Rochefort, *An artificial lithium protective layer that enables the use of acetonitrile-based electrolytes in lithium metal batteries*. Angew. Chem.-Int. Edit., 2018. **57**(18): p. 5072-5075.

57. Bruker Corporation, *Application Note #132 - Simultaneous electrical and mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce TUNA*. 2011. p. 12.
58. Bell, M., *Measurements such as Ra, Rz, and Rsk may not effectively evaluate isotropically superfinished surfaces*. Gear Solutions, 2016.
59. Mironchenko, V.I., *On the ratio of surface roughness parameters*. Meas. Tech., 2005. **48** (2): p. 141-145.
60. Shi, T., Q. Tu, Y. Tian, Y. Xiao, L.J. Miara, O. Kononova, and G. Ceder, *High active material loading in all-solid-state battery electrode via particle size optimization*. Adv. Energy Mater., 2020. **10** (1): p. 1902881.
61. Kasemchainan, J., S. Zekoll, D.S. Jolly, Z.Y. Ning, G.O. Hartley, J. Marrow, and P.G. Bruce, *Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells*. Nat. Mater., 2019. **18** (10): p. 1105.
62. Tu, Q., L. Barroso-Luque, T. Shi, and G. Ceder, *Electrodeposition and mechanical stability at lithium-solid electrolyte interface during plating in solid-state batteries*. Cell Reports Physical Science, 2020. **1**(7): p. 100106.
63. Wang, J.Y., W. Huang, A. Pei, Y.Z. Li, F.F. Shi, X.Y. Yu, and Y. Cui, *Improving cyclability of Li metal batteries at elevated temperatures and its origin revealed by cryo-electron microscopy*. Nat. Energy, 2019. **4** (8): p. 664-670.
64. Ouyang, Y., C. Cui, Y. Guo, Y. Wei, T. Zhai, and H. Li, *In situ formed LiZn alloy skeleton for stable lithium anodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020.
65. Zhang, M.Y., A.L. Gui, W. Sun, J. Becking, O. Riedel, X. He, D. Berghus, V. Siozios, D. Zhou, T. Placke, M. Winter, and P. Bieker, *High capacity utilization of Li metal anodes by application of celgard separator-reinforced ternary polymer electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2019. **166** (10): p. A2142-A2150.

Chapitre 4. Étude de l'impact de dépôts protecteurs sur feuilles de lithium.

L'électrode négative de lithium métal n'est toujours pas utilisée au sein des SSBs disponibles au grand public en raison du phénomène de croissance dendritique et de la mousse de lithium limitant l'utilisation de cette dernière, étayées dans les chapitres précédents du présent mémoire. L'utilisation de dépôts protecteurs est rapportée dans la littérature avec les électrolytes solides inorganique afin d'améliorer la mouillabilité de la surface, et par conséquent la conductivité ionique, en plus d'en abaisser la résistance interfaciale lithium métal/électrolyte[1, 2]. Toutefois, certains groupes de chercheurs visent à développer des dépôts protecteurs afin de réduire ou même empêcher la croissance de dendrites et de mousse de lithium[3-5].

Au cours de ce projet de recherche, trois dépôts protecteurs sur feuille de lithium métal ont été étudiés : or, aluminium et fluorure de lithium. La morphologie et la conductivité de surface de chaque dépôt a premièrement été mesurée par PF-TUNA, tel qu'illustré aux **figures 4.1 et 4.2** respectivement.

L'impact de la morphologie de surface avec dépôts protecteurs sur la durée de vie, l'impédance et la polarisation des cellules a été étudié. L'objectif consistait à conserver une morphologie similaire à la feuille de lithium native tout en en modifiant la composition chimique de surface, afin d'obtenir des conductivités plus élevées et favoriser une meilleure distribution de courant lors du cyclage galvanostatique.

Suite aux analyses PF-TUNA, seulement le dépôt d'or a été testé électrochimiquement par cyclage galvanostatique et EIS. En effet, la feuille de lithium de basse rugosité (LRF) avec dépôt d'aluminium (LRF-Al) avait une rugosité trop élevée (**figure 4.1 d**). Cette rugosité occasionnait des zones précises avec une conductivité élevée, favorisant la

croissance dendritique tel qu'illustré à la **figure 4.2 d**. La LRF avec dépôt de LiF (LRF-LiF) avait une morphologie semblable à la LRF native (**figure 4.1 c**), mais sa conductivité de surface était inférieure à la LRF native. Les dépôts d'aluminium et de LiF n'ont donc pas été étudiés plus en détail.

À l'opposé, la LRF avec dépôt d'or (LRF-Au) a démontré des résultats intéressants suivant l'imagerie de ce type de LRF par PF-TUNA. La morphologie était semblable à celle de la LRF native (**figure 4.1 b**) et la conductivité de surface était homogène et environ trois fois plus élevée que celle de la LRF native (**figure 4.2 b**). La LRF-Au a donc été conservée pour la caractérisation électrochimique.

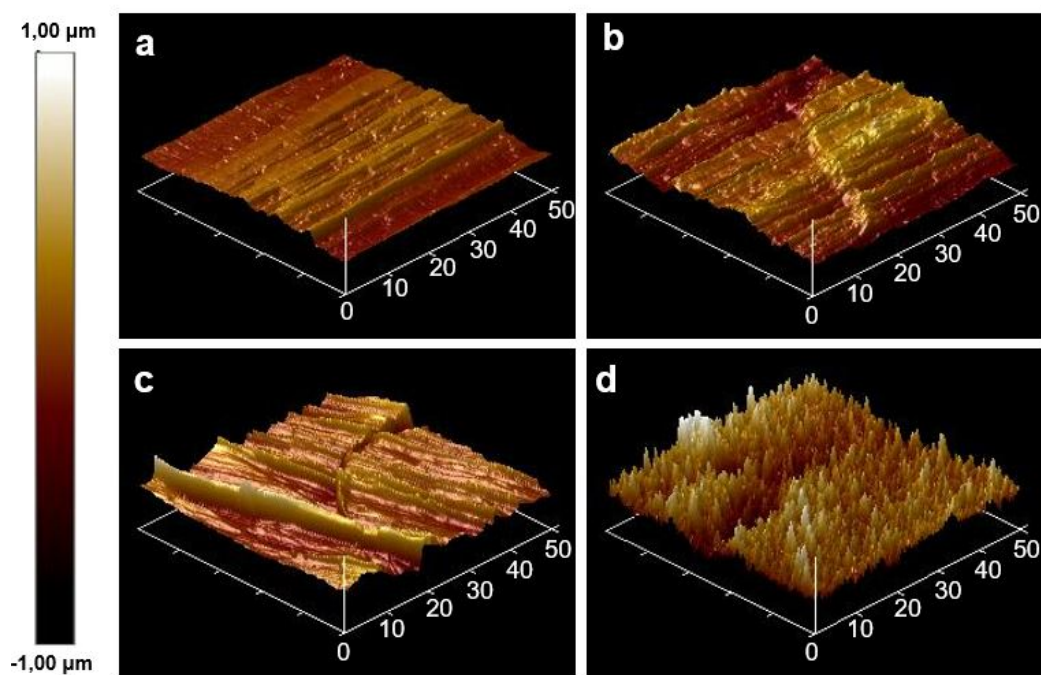


Figure 4.1. Image AFM de la morphologie en 3D de feuilles de lithium en boîte à gant sous atmosphère d'argon : a) feuille native LRF, b) LRF avec dépôt d'or, c) LRF avec dépôt de LiF et d) LRF avec dépôt d'aluminium. La superficie de chaque image est de 2 500 cm² (50 μm x 50 μm).

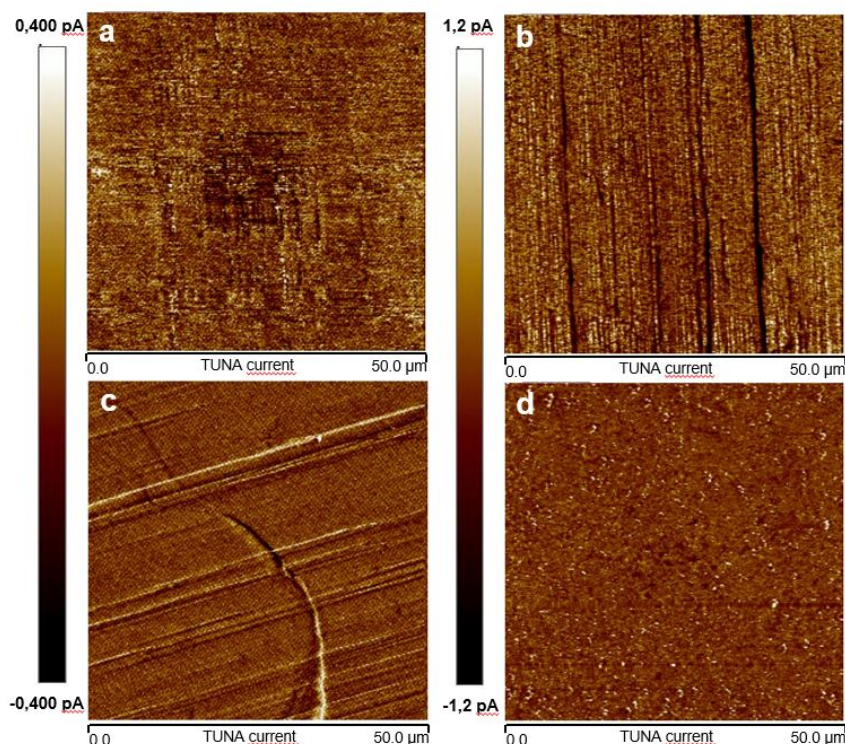


Figure 4.2. Image TUNA de la morphologie en 3D de feuilles de lithium en boîte à gant sous atmosphère d'argon : a) feuille native LRF, b) LRF avec dépôt d'or, c) LRF avec dépôt de LiF et d) LRF avec dépôt d'aluminium. La superficie de chaque image est de 2 500 cm² (50 μm x 50 μm).

Le vieillissement en cellule symétrique de la LRF-Au, mesuré par EIS (**figure 4.3 b**) et **figure 4.4 a**), sur une période de 60 jours, a démontré une faible augmentation d'impédance comparable à la LRF native.

La LRF-Au a ensuite été cyclée à basses densité de courant (0.130 mA.cm⁻²) et les données extraites ont été comparées au cyclage galvanostatique du LRF sans dépôt protecteur (**figure 4.4 b**). À basse densité de courant, aucune différence marquée n'a été observée entre les deux types de LRF. La plus grande différence pour les cyclages galvanostatiques a été observée suite aux cyclages à haute densité de courant (0.650 mA.cm⁻²). La LRF-Au ne cyclait tout simplement pas à cette densité de courant en raison du court-circuit des cellules se produisant après le premier cycle. Tel qu'illustré à la **figure 4.5 b**, les images

MEB de ces cellules post-mortem démontrent qu'à haute densité de courant, de la mousse de lithium se crée de façon incontrôlable à la surface du le LRF-Au, court-circuitant la cellule presque instantanément.

Ayant établi qu'un cyclage à haute densité de courant court-circuitait les cellules dès le premier cycle, un cyclage hybride utilisé comme moyen de pré-traitement électrochimique a été testé sur les cellules composées de la LRF-Au (**figure 4.4 c**). Le pré-traitement a permis à la LRF-Au de cycliser pour une période de plus de 35 jours avec une charge totale passée de 576 mAh.cm^{-2} . Ces résultats démontrent non seulement que le pré-traitement électrochimique développé au cours de ce projet de recherche améliore l'état de surface des feuilles de lithium utilisées, mais qu'il permet également l'utilisation de LRF à haute densité de courant, alors que ces dernières étaient non fonctionnelles avant le pré-traitement. La LRF-Au a toutefois un temps de vie plus court, une polarisation plus élevée et une impédance plus élevée que la LRF sans dépôt protecteur. Ce type de dépôt ne semble donc pas prometteur pour l'utilisation future de l'électrode négative de lithium métal. Sachant que le lithium forme différents types d'alliages avec l'or avec des valeurs d'énergie de liaison élevées[3, 6], il serait judicieux d'étudier de nouveaux dépôts protecteurs, par exemple, un dépôt de magnésium au travers duquel les atomes de lithium peuvent être diffusés plus facilement lors du cyclage[3].

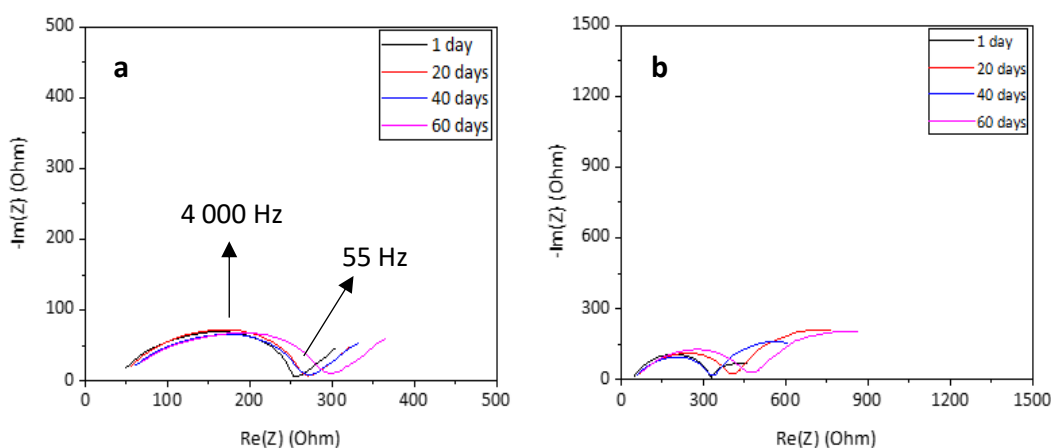


Figure 4.3. Mesure d'EIS à 80 °C illustrant le vieillissement de cellules symétriques composées de : a) LRF native et b) LRF-Au.

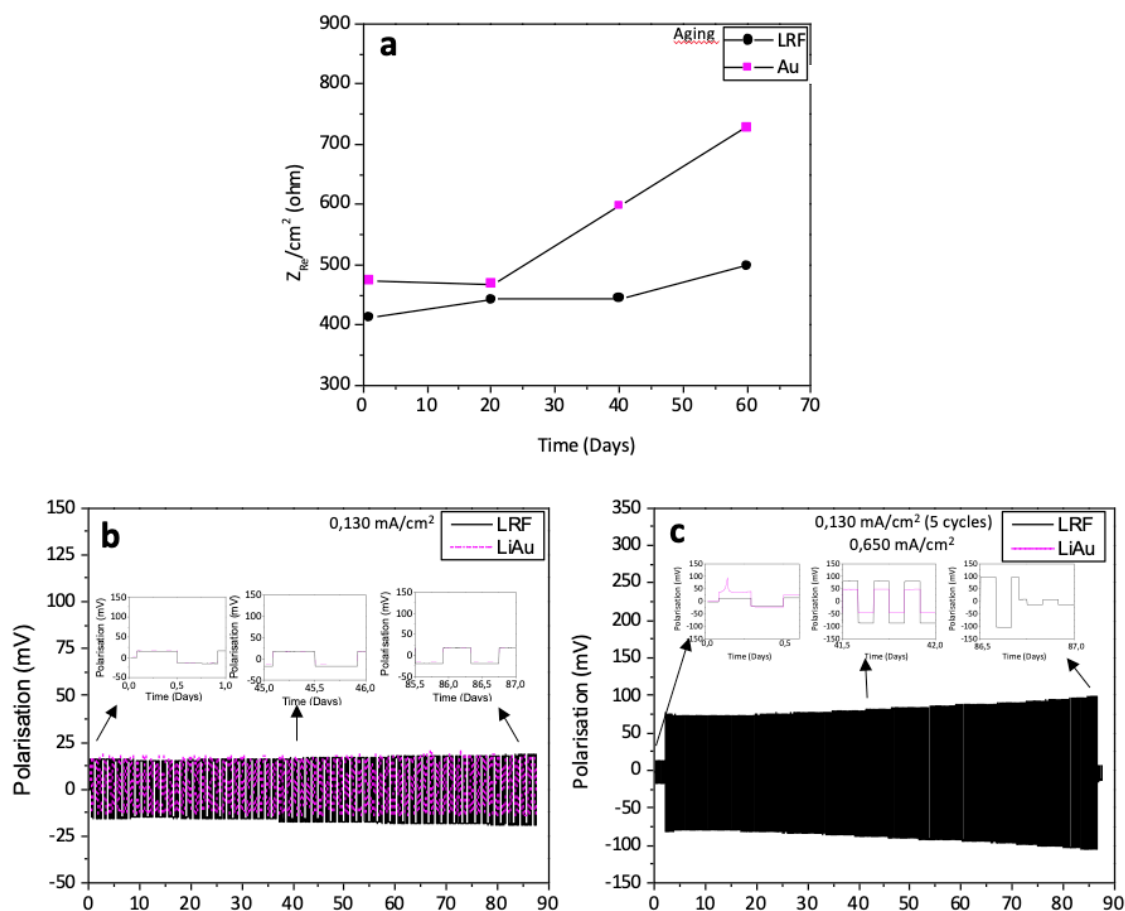


Figure 4.4. Données électrochimiques comparant le LRF et le LRF-Au à 80 °C, a) EIS du vieillissement des feuilles, b) cyclage galvanostatique à basse densité de courant (0,130 mA/cm²) et c) cyclage galvanostatique avec pré-traitement électrochimique (5 cycles à basse densité de courant) suivi d'un cyclage à haute densité de courant.

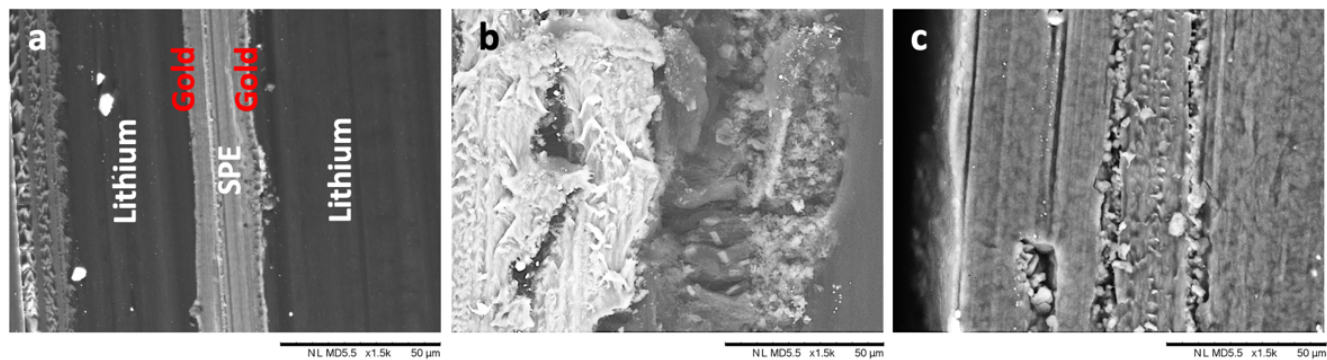


Figure 4.5. Images MEB de sections transversales de cellules symétriques post-mortem composée de LRF-Au avec électrolyte polymère : a) cellule cyclée à basse densité de courant ($0,130 \text{ mA/cm}^2$), b) cellule cyclée à haute densité de courant ($0,650 \text{ mA/cm}^2$) et c) cellule cyclée à basse densité de courant pour 5 cycles suivi d'un cyclage à haute densité de courant.

Tel que mentionné au chapitre 3 du présent mémoire, la comparaison entre une feuille de lithium de haute et de basse rugosité a démontré que la morphologie de surface influençait directement le temps de vie d'une cellule, sa polarisation et son impédance. L'utilisation de dépôt protecteurs nous a permis d'établir que quoique la morphologie soit un facteur déterminant pour les performances électrochimiques d'une batterie, la nature des espèces chimiques à la surface des feuilles de lithium utilisées est un facteur tout aussi important pour déterminer si une cellule fonctionnera de façon adéquate. La modification chimique de surface influence directement le mécanisme de dissolution et d'électro-dépôt du lithium et la découverte d'un dépôt protecteur plus performant pourrait réguler ce mécanisme, inhibant éventuellement la croissance de dendrites et de mousse de lithium.

Références chapitre 4

1. Wakasugi, J., H. Munakata, and K. Kanamura, *Effect of gold layer on interface resistance between lithium metal anode and $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte*. J. Electrochem. Soc., 2017. **164**(6): p. A1022-A1025.
2. Kato, A., A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Enhancing utilization of lithium metal electrodes in all-solid-state batteries by interface modification with gold thin films*. J. Power Sources, 2016. **309**: p. 27-32.
3. Xu, Y., S. Zhao, G. Zhou, W. Chen, F. Zhou, Z. Rong, Y. Wu, J. Li, J. Guo, and Y. Zhang, *Solubility-dependent protective effects of binary alloys for lithium anode*. ACS Applied Energy Materials, 2020.
4. Chen, L., J.G. Connell, A.M. Nie, Z.N. Huang, K.R. Zavadil, K.C. Klavetter, Y.F. Yuan, S. Sharifi-Asl, R. Shahbazian-Yassar, J.A. Libera, A.U. Mane, and J.W. Elam, *Lithium metal protected by atomic layer deposition metal oxide for high performance anodes*. J. Mater. Chem. A, 2017. **5**(24): p. 12297-12309.
5. Lin, D.C., Y.Y. Liu, W. Chen, G.M. Zhou, K. Liu, B. Dunn, and Y. Cui, *Conformal lithium fluoride protection layer on three-dimensional lithium by nonhazardous gaseous reagent freon*. Nano Lett., 2017. **17**(6): p. 3731-3737.
6. Pelton, A.D., *The Au–Li (gold-lithium) system*. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986. **7**(3): p. 228-231.

Chapitre 5. Conclusions

Ce mémoire présente les résultats de l'étude de l'interface lithium métal/électrolyte polymère dans l'optique d'optimiser les SSBs de lithium métal. L'optimisation de ces batteries vise un temps de vie plus long, une polarisation plus faible et une impédance plus faible. Cette étude a mené à l'élaboration d'un programme de cyclage galvanostatique utilisé en tant que méthode de prétraitement électrochimique de la surface de l'électrode négative de lithium métal.

Il a été déterminé que la morphologie des électrodes négatives de lithium métal est un des facteurs prédominants influençant les performances électrochimiques d'une batterie, tel le temps de vie, la polarisation et l'impédance. Afin d'en arriver à cette conclusion, deux différents types de feuilles de lithium ont été utilisées : une feuille de lithium de faible rugosité et une autre de haute rugosité. La morphologie initiale a été mesurée par Peakforce-TUNA et l'interface lithium métal/électrolyte polymère a été caractérisée par MEB sur les cellules après cyclage (post-mortem). En se basant sur trois principaux programmes de cyclage: basse densité de courant ($0,130 \text{ mA/cm}^2$), haute densité de courant ($0,650 \text{ mA/cm}^2$) et hybride ($0,130 \text{ mA/cm}^2$ pour cinq cycles et $0,650 \text{ mA/cm}^2$), il a été déterminé que non seulement la rugosité avait un impact sur le temps de vie d'une cellule. Généralement, les feuilles de lithium de basse rugosité offrent des performances électrochimiques supérieures aux les feuilles de lithium de haute rugosité, avec un temps de vie supérieur et une polarisation plus faible. Le programme de cyclage hybride ($0,130 \text{ mA/cm}^2$ pour cinq cycles et $0,650 \text{ mA/cm}^2$) a été conçu afin d'améliorer les performances électrochimiques des deux types de feuilles de lithium utilisés. Ce dernier a été utilisé, plus précisément, comme nouvelle méthode de pré-traitement de surface électrochimique des feuilles de lithium permettant des performances électrochimiques inégalées à hautes densités de courant en comparaison au cyclage galvanostatique à haute densité de courant, sans préparation de surface. Plus précisément, le prétraitement a eu pour effet d'augmenter le temps de vie des cellules de quatre à six fois en

comparaison avec les cellules n'ayant pas été pré-traitées électrochimiquement. L'analyse post-mortem des cellules par MEB a permis d'établir un lien direct entre l'état physique de l'interface lithium métal/électrolyte polymère et la raison du court-circuit ou du bon fonctionnement d'une cellule.

Suivant l'analyse complète des deux types de feuilles de lithium, différents dépôts protecteurs (aluminium, fluorure de lithium et or) ont été déposés par PVD sur des feuilles de lithium de basse rugosité. Une étude approfondie a été complétée avec le dépôt protecteur d'or uniquement, puisque seul ce dernier a offert des performances électrochimiques comparables à celles des feuilles de lithium sans dépôt protecteur. Tel que souligné au chapitre 4, le dépôt protecteur d'or n'a pas amélioré les performances des cellules visées en raison d'une croissance de mousse de lithium. Contrairement à ce qui était attendu, ce dépôt a diminué le temps de vie et augmenté la polarisation des cellules en comparaison avec les cellules composées de lithium industriel de basse rugosité.

L'un des principaux enjeux auxquels fait face la communauté de la recherche scientifique sur les batteries est l'absence de certaines données d'importance dans la littérature existante en lien avec l'utilisation du lithium métal. En effet, la densité de courant, le nombre de cycles, la durée des cycles, la charge totale appliquée, le type de lithium et l'épaisseur de l'électrolyte varient d'une étude à l'autre, rendant ainsi difficile toute comparaison des résultats obtenus entre différents groupes de recherche. Dans un effort de transparence et de rigueur, ce projet a donc proposé une caractérisation des électrodes négatives de lithium métal utilisées afin de mettre l'emphasis sur l'importance de la nature des feuilles utilisées.

Compte tenu des résultats prometteurs obtenus suite au développement d'une nouvelle méthode de prétraitement électrochimique de la surface de l'électrode négative de lithium métal, une évaluation plus approfondie de ce pré-traitement pourrait constituer

une piste de recherche intéressante pour l'avenir. Ayant déterminé que le prétraitement fonctionne avec des systèmes lithium métal/électrolytes polymère (POE-LiTFSI), afin d'en faire une piste de solution viable aux enjeux que le présent projet de recherche tente de résoudre, il serait nécessaire d'évaluer s'il est également efficace avec différents électrolytes polymères et avec des électrolytes solides inorganiques. Il serait également judicieux de tester différentes densités de courant et de varier le nombre de cycles appliqués à basse densité de courant pour déterminer l'impact de la variation de ces cycles sur le temps de vie et sur la polarisation des cellules.

De telles pistes de recherche permettraient de consolider les résultats obtenus dans le cadre du présent projet et pourraient offrir une méthode simple et peu coûteuse pour améliorer le temps de vie de différents types de SSBs avec électrode négative de lithium métal